Explorando a Química Analítica

gen
Grupo
Editorial
Nacional

Explorando a Química Analítica

Quarta Edição

Daniel C. Harris
Michelson Laboratory
China Lake, California

Tradução e Revisão Técnica

Júlio Carlos Afonso, D.Sc.
Instituto de Química – UFRJ

Mauro dos Santos de Carvalho, D.Sc.
Instituto de Química – UFRJ

Milton Roedel Salles, D.Sc.
Instituto de Química – UFRJ

Oswaldo Esteves Barcia, D.Sc.
Instituto de Química – UFRJ

Apesar dos melhores esforços do autor, dos tradutores, do editor e dos revisores, é inevitável que surjam erros no texto. Assim, são bem-vindas as comunicações de usuários sobre correções ou sugestões referentes ao conteúdo ou ao nível pedagógico que auxiliem o aprimoramento de edições futuras. Os comentários dos leitores podem ser encaminhados à LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.

EXPLORING CHEMICAL ANALYSIS, FOURTH EDITION
First published in the United States by
W. H. FREEMAN AND COMPANY, New York.

Publicado originalmente nos Estados Unidos por
W. H. FREEMAN AND COMPANY, Nova York

Travessa do Ouvidor, 11
Rio de Janeiro, RJ – CEP 20040-040
Tels.: 21-3543-0770 / 11-5080-0770
Fax: 21-3543-0896
ltc@grupogen.com.br
www.ltceditora.com.br

Capa: Plataforma de Gelo Larsen na Antártica, em fevereiro de 2000, mostrando icebergs que se partiram durante o verão antártico. Se o aumento do CO_2 atmosférico aquecer a Terra, o nível do mar subirá tanto pelo derretimento das calotas polares quanto pela expansão térmica da água dos oceanos. [Cortesia da Equipe de Ciência do Landsat 7 e Centro Glenn de Voos Espaciais da NASA.]

Editoração Eletrônica: ANTHARES

CIP-BRASIL. CATALOGAÇÃO-NA-FONTE
SINDICATO NACIONAL DOS EDITORES DE LIVROS, RJ.

H26a

Harris, Daniel C., 1948-
Explorando a Química Analítica / Daniel C. Harris ; tradução e revisão técnica Júlio Carlos Afonso... [et al.]. - Rio de Janeiro : LTC, 2011.

Tradução de: Exploring chemical analysis, 4th ed
Apêndices
Inclui bibliografia e índice
ISBN 978-85-216-1803-4

1. Química analítica. I. Título.

11-0254.

CDD: 543
CDU: 543

Sumário

Experimentos
(Veja o site da LTC Editora: *www.ltceditora.com.br*)

Aplicações

Tópicos Ambientais

Tópicos Biológicos

Tópicos Forenses

Tópicos de Química Ambiental

[Cortesia de Ralph Keeling, Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego.]

Charles David Keeling e sua esposa, Louise, por volta de 1970

O presente volume é dedicado à memória de Charles David Keeling (1928-2005), que é responsável por um programa de meio século de medições exatas de dióxido de carbono atmosférico. O trabalho de Keeling forneceu "o conjunto de dados ambientais mais importante obtido no século XX"* e nos despertou para o fato de que nossas atividades têm efeito global. Você poderá ler a respeito do trabalho de Keeling na Seção 0-3. A investigação do núcleo de gelo de meio milhão de anos na contracapa do presente livro mostra a abrupta mudança do dióxido de carbono atmosférico devido a 200 anos de queima de combustível fóssil. É necessária uma liderança esclarecida, determinada e criativa da atual geração de alunos para tratar das consequências das ações de gerações passadas e fornecer fontes sustentáveis de energia para o futuro.

*C. F. Kennel, Scripps Institution of Oceanography.

Prefácio

O presente livro destina-se a fornecer uma apresentação *resumida*, *interessante* e *elementar* da química analítica para estudantes cujos interesses principais geralmente estão fora da química. Selecionei tópicos que, penso, serão abordados em uma única exposição de química analítica, e me abstive de análises mais profundas do que o necessário.

O que Há de Novo?

Uma característica nova da presente edição é uma pequena pergunta, *Teste a Você Mesmo* ao final de cada exemplo resolvido. Se você entender o exemplo resolvido será capaz de responder à pergunta contida na Seção *Teste a Você Mesmo*. Compare sua resposta com a minha para ver se estamos de acordo.

Você vai encontrar conteúdo novo na Seção 0-3 e no Boxe 11-1 acerca de medições e efeitos do dióxido de carbono no meio ambiente terrestre. O Boxe 11-1 aplica seu conhecimento de equilíbrios ácido-base aos efeitos do dióxido de carbono atmosférico no ecossistema marinho. Novas aplicações distribuídas por todo o livro incluem estimativas de uso de drogas a partir de medições analíticas da água dos rios, medições bioquímicas com um nanoeletrodo, erro sistemático nas medições do ozônio atmosférico, rótulos de nutrição para gorduras *trans* nos alimentos, química ácido-base da cocaína, análise de nitrogênio de alimento adulterado de animais, eletrodo seletivo de íons carbonato para medições da água do mar, microeletrodo seletivo de íons amônio para sedimento de rios, aplicações das medidas da demanda biológica de oxigênio, tratamento eletrolítico de águas de rejeito, microeletrodo de oxigênio para sedimento de rios, explicação melhorada do monitor da glicose sanguínea, análise de nitrato enzimático, fluorescência de uma única molécula em biologia, análise de isótopos em teste *antidoping* nos atletas, água superaquecida como um solvente "verde" para cromatografia, extração em fase sólida com polímero de impressão molecular, eletroforese capilar no diagnóstico da talassemia, supressão eletrolítica em cromatografia de íons e investigação da química cerebral por microdiálise anexa a um laboratório em um *chip*.

Novos tópicos da presente edição incluem química "verde", teste de Grubbs para dados discrepantes (em substituição ao teste Q), titulações gravimétricas, acidez de íons metálicos, descrição pictórica para previsão da direção de uma reação eletroquímica e o detector de aerossol de carga para cromatografia líquida. As aplicações, além dos recursos embutidos do Excel, incluem o uso do PROJ.LIN para regressão linear e adição de barras de erro aos gráficos. Um novo Experimento (10), apresentado no site da LTC, utiliza a ferramenta SOLVER® do Excel para o ajuste de uma curva de titulação ácido-base.

Solução de Problemas

As duas mais importantes maneiras de dominar a matéria deste livro são trabalhar os problemas e ganhar experiência no laboratório. Os **Exemplos Resolvidos** são uma ferramenta pedagógica vital, projetada para ensinar a resolver problemas e ilustrar como aplicar o que você acabou de ler. Ao final de cada exemplo resolvido existe uma pergunta e uma resposta semelhantes na Seção **Teste a Você Mesmo**. Recomendo que você responda a essa questão logo após ter lido o exemplo. Já a Seção **Pergunte a Você Mesmo**, localizada ao final da maioria das seções numeradas, é desmembrada em etapas elementares e deve ser respondida à medida que você for trabalhando o conteúdo deste livro. As **Soluções** dessas questões foram colocadas no final do livro. Os **Problemas** de final de capítulo cobrem todo o assunto do capítulo e as respectivas **Respostas** encontram-se listadas no final do livro. Os problemas constantes dos

itens **Como Você Faria Isso?** embutidos nos problemas da maioria dos capítulos são mais abertos e podem ter muitas respostas satisfatórias.

Recursos

As **Aberturas dos Capítulos** mostram a relevância da química analítica para o mundo real e outras áreas da ciência. Os **Boxes** discutem tópicos interessantes relacionados ao que você está estudando no momento ou ampliam pontos do texto. Os boxes de **Demonstração** descrevem explicações de sala de aula, e o **Encarte em Cores** apresenta pranchas com demonstrações ou outros pontos presentes no livro. As **Margens** do texto ampliam o conteúdo do assunto principal nos capítulos. O uso de **Planilhas** é introduzido no Capítulo 3 e sua aplicação está presente em todo o livro. Você poderá estudar o presente livro sem nunca utilizar uma planilha, mas verá como seu conhecimento será enriquecido com a ajuda delas, pois sua utilidade se estende para áreas dentro e fora da química. Os problemas do final dos capítulos preparados para uso de uma planilha são marcados com um ícone: . No entanto, você pode escolher trabalhar outros problemas com uma planilha além do que os que estão marcados.

O vocabulário essencial no texto é destacado em **negrito** e listado em **Termos Importantes** ao final de cada capítulo. Outros termos menos familiares geralmente vêm em *itálico*. O **Glossário** define todos os termos em negrito e muitos termos em itálico. As **Equações Importantes** estão destacadas no texto e relacionadas ao final do capítulo. Os **Apêndices** A-D contêm tabelas de informações químicas e uma discussão do balanceamento de equações redox. As **guardas** contêm uma tabela periódica atualizada, constantes físicas e outras informações úteis.

Equipe de Apoio

Minha esposa Sally trabalha em todos os aspectos do presente livro. Ela contribui muito para a clareza e a exatidão que atingimos.

A mão que guia o presente livro na W. H. Freeman and Company é de minha entusiasmada editora, Jessica Fiorillo. Georgia Lee Hadler coordenou as etapas de revisão do original durante a produção. Jodi Simpson forneceu completa e perspicaz paginação do texto. Diana Blume criou o projeto gráfico do livro. As soluções dos problemas foram testadas por Zach Sechrist no Michelson Laboratory.

Agradeço muito pelos comentários, as críticas, e as sugestões vindas de alunos e professores. Você pode entrar em contato comigo na Chemistry Division, Mail Stop 6303, Michelson Laboratory, China Lake CA 93555.

Dan Harris
China Lake, 2008

Agradecimentos

Sou muitíssimo grato a Ralph Keeling, Peter Guenther, David Moss, Lynne Merchant e Alane Bollenbacher, da Scripps Institution of Oceanography, por sua enorme assistência ao me ensinar a respeito de medições de dióxido de carbono atmosférico e me dar acesso às fotografias da família Keeling. Doug Raynie (South Dakota State University) forneceu contribuições "verdes" às instruções dos experimentos. Edward Kremer (Kansas City, Kansas, Community College) contribuiu com informações para o boxe da química ácido-base da cocaína. James Gordon (Central Methodist University, Fayette, Missouri), Chongmok Lee (Ewha Womans University, Coreia), Allen Vickers (Agilent Technologies), Krishnan Rajeshwar (University of Texas, Arlington), Wilbur H. Campbell (The Nitrate Elimination Company), Nebojsa Avdalovic (Dionex Corp.), D. J. Asa (ESA, Inc.) e John Birks (2B Technologies) deram informações e fizeram comentários úteis. Bob Kennedy (University of Michigan) gentilmente cedeu gráficos e informações para a nova seção de microdiálise/laboratório em um *chip*. J. M. Kelly e D. Ledwith (Trinity College, University of Dublin) forneceram a nova Prancha Colorida 15.

Os revisores da terceira edição que ajudaram a direcionar a quarta edição foram Adedoyin M. Adeyiga (Cheyney University), Jihong Cole-Dai (South Dakota State University), Nikolay G. Dimitrov (State University of New York em Binghamton), Andreas Gebauer (California State University, Bakersfield), C. Alton Hassell (Baylor University), Glen P. Jackson (Ohio University), William R. LaCourse (University of Maryland, Baltimore), Gary L. Long (Virginia

Tech), David N. Rahni (Pace University), Kris Varazo (Francis Marion University) e Linda S. Zarzana (American River College).

As pessoas que revisaram partes do original para a quarta edição foram Donald Land (University of California, Davis), Karl Sienerth (Elon College), Mark Anderson (Virginia Tech), Pat Castle (U.S. Air Force Academy), Tony Borgerding (University of St. Thomas), D. C. Peridan (Iowa State University), Gerald Korenowski (Rensselaer Polytechnic University), Alan Doucette (Dalhousie University), Caryn Seney (Mercer University), David Collins (Brigham Young University, Idaho), David Paul (University of Arkansas), Gary L. Long (Virginia Tech), Dan Philen (Emory University), Craig Taylor (Oakland University), Shawn White (University of Maryland East Shore), Andreas Gebauer (California State University, Bakersfield), Takashi Ito (Kansas State University), Greg Szulczewski (University of Alabama), Rosemarie Chinni (Alvernia College), Jeremy Mitchell-Koch (Emporia State University), Daryl Mincey (Youngstown State University), Heather Lord (McMaster University), Kasha Slowinska (California State University, Long Beach), Kris Slowinska (California State University, Long Beach), Larry Taylor (Virginia Tech), Marisol Vera (University of Puerto Rico Mayaguez) e Donald Stedman (University of Denver).

Material Suplementar

Este livro conta com materiais suplementares.

O acesso é gratuito, bastando que o leitor se cadastre em http://gen-io.grupogen.com.br.

GEN-IO (GEN | Informação Online) é o repositório de material suplementar e de serviços relacionados com livros publicados pelo GEN | Grupo Editorial Nacional, o maior conglomerado brasileiro de editoras do ramo científico-técnico-profissional, composto por Guanabara Koogan, Santos, LTC, Forense, Método e Forense Universitária.

CAPÍTULO 0

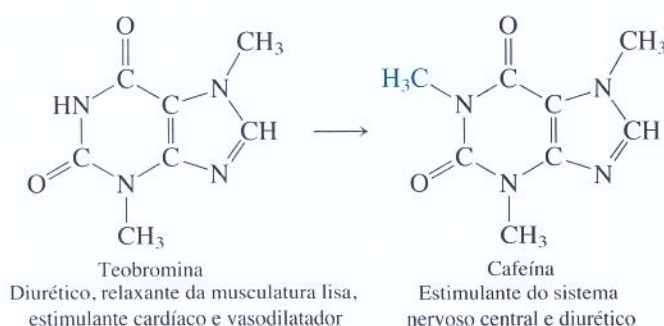
O Processo Analítico

O chocolate tem sido a salvação de muitos estudantes na longa noite que antecede uma prova. Meu chocolate em barra preferido, feito com 33% de gordura e 47% de açúcar, me impele para o topo das montanhas de Sierra Nevada na Califórnia, Estados Unidos. Além de seu alto conteúdo energético, o chocolate contém uma energia extra a partir do efeito estimulante da cafeína e do seu precursor bioquímico, a teobromina.

O chocolate é ótimo para se comer, mas é difícil de ser analisado. [W. H. Freeman, foto de K. Bendo.]

Teobromina
Diurético, relaxante da musculatura lisa, estimulante cardíaco e vasodilatador

Cafeína
Estimulante do sistema nervoso central e diurético

Um *diurético* estimula o urinar.
Um *vasodilatador* alarga as veias sanguíneas.

O excesso de cafeína é prejudicial para muitas pessoas, e mesmo pequenas quantidades não são bem toleradas por alguns indivíduos. Quanta cafeína possui uma barra de chocolate? Como este valor se compara com a quantidade presente no café e nos refrigerantes? Na Faculdade de Bates, no Maine, Estados Unidos, o Professor Tom Wenzel ensina seus alunos a resolver problemas de química por meio de questões como essas.[1] Mas, como *podemos* medir a quantidade de cafeína presente em uma barra de chocolate?

0-1 O Trabalho dos Químicos Analíticos

Dois estudantes, Denby e Scott, iniciaram suas pesquisas na biblioteca buscando, através de um computador, metodologias para analisar a cafeína no chocolate. Pesquisando no *Chemical Abstracts* por meio das palavras-chave "cafeína" e "chocolate", eles descobriram numerosos artigos em jornais de química. Um dos artigos, "Determinação de Teobromina e de Cafeína em Derivados de Cacau e Chocolate por Cromatografia Líquida de Alta Pressão",[2] descrevia um procedimento analítico que parecia ser bem adequado ao equipamento disponível no seu laboratório.

O *Chemical Abstracts* é a fonte mais completa para a localização de artigos publicados em jornais de química. O *Scifinder* é um programa que acessa o *Chemical Abstracts*.

Amostragem

A primeira etapa em uma análise química é procurar uma amostra pequena, representativa, para que se façam as medições – este processo é chamado de **amostragem**. Todos os chocolates são iguais? É claro que não. Denby e Scott compraram uma barra de chocolate em

Os termos em **negrito** devem ser olhados com atenção. Estes termos são listados no final de cada capítulo e no Glossário, no final do livro. As palavras em *itálico* são menos importantes, mas muitas de sua definições também são encontradas no Glossário.

Homogêneo: é o mesmo em todo lugar
Heterogêneo: é diferente de região para região

uma loja das vizinhanças e analisaram alguns pedaços do mesmo. Se desejarmos enunciar alguma afirmação genérica do tipo "cafeína no chocolate" é necessário analisar chocolates provenientes de diferentes fabricantes. Também será necessário empregar várias amostras de cada produto para determinar o intervalo de concentração de cafeína em cada uma das amostras de chocolate.

Uma barra de chocolate puro é razoavelmente **homogênea**, o que significa que a sua composição é a mesma em toda a barra, ou seja, podemos considerar que o teor de cafeína numa ponta da barra é o mesmo que na outra ponta. O chocolate com nozes é um típico exemplo de um material **heterogêneo**. Neste caso, a composição do material varia de ponto para ponto porque as nozes são diferentes do chocolate. Para fazer a amostragem de um material heterogêneo utilizamos uma estratégia diferente daquela usada para um material homogêneo.

Preparo da Amostra

Figura 0-1 Gral de cerâmica com pistilo, usado para triturar sólidos, convertendo-os em um pó fino.

Denby e Scott analisaram um pedaço de chocolate de uma barra. A primeira etapa do procedimento envolve a pesagem de uma certa quantidade de chocolate e a remoção da gordura presente por dissolução em um solvente (um hidrocarboneto). A gordura necessita ser removida porque ela vai interferir numa etapa posterior da análise (na cromatografia). Infelizmente, se apenas agitarmos um pedaço de chocolate com o solvente a extração não será muito eficaz, pois o solvente não tem acesso ao interior do chocolate. Então, nossos habilidosos estudantes cortaram o chocolate em pedaços pequenos e os colocaram em um gral (Figura 0-1), acreditando que seriam capazes de triturar o sólido em pequenas partículas.

Imagine-se tentando moer chocolate! O sólido é muito macio para ser moído. Então, Denby e Scott congelaram o gral e o pistilo, juntamente com os pedaços de chocolate. Ao resfriar, o chocolate se torna suficientemente quebradiço para ser moído. Após a moagem, alguns pequenos pedaços de chocolate foram então colocados em um tubo de centrífuga de 15 mililitros (mL), previamente pesado, e a sua massa foi registrada.

A Figura 0-2 ilustra a próxima etapa do procedimento. Uma porção de 10 mL de solvente orgânico, éter de petróleo, foi adicionada ao tubo, o qual foi fechado com uma rolha. O tubo foi agitado vigorosamente para dissolver a gordura do chocolate no solvente. A cafeína e a teobromina são insolúveis nesse solvente. A mistura de líquido e de pequenas partículas foi então centrifugada, de modo a compactar o chocolate no fundo do tubo. O líquido claro, contendo a gordura dissolvida, pôde então ser **decantado** (vertido) e descartado. A extração foi repetida mais duas vezes com novas porções de solvente a fim de assegurar a remoção completa da gordura do chocolate. O solvente residual no chocolate foi finalmente removido aquecendo-se o tubo de centrífuga em um béquer com água fervente. A massa de resíduo de chocolate foi calculada determinando-se a massa do tubo de centrífuga contendo o chocolate desengordurado e subtraindo-se a massa conhecida do tubo vazio.

As substâncias a serem determinadas – cafeína e teobromina, nesse caso – são denominadas **analitos**. A etapa seguinte no procedimento do preparo da amostra foi fazer uma **transferência quantitativa** (uma transferência completa) do resíduo de chocolate livre da gordura para um erlenmeyer, de modo a dissolver os analitos em água para a análise química. Se qualquer

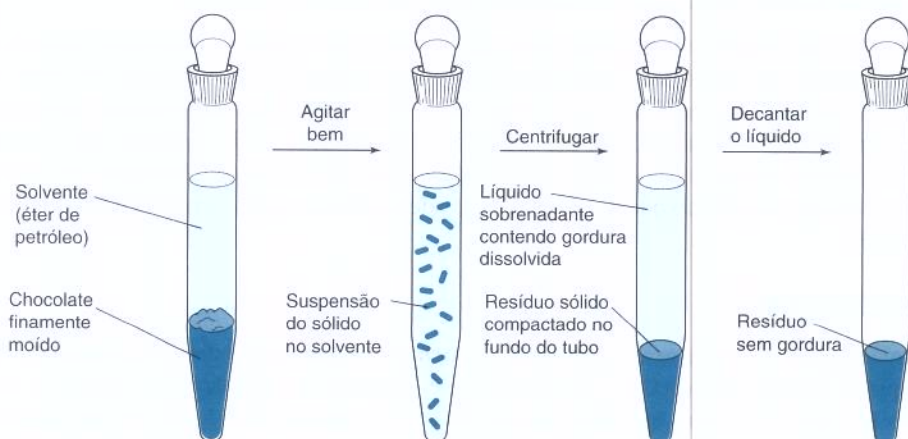



Figura 0-2 Extração da gordura do chocolate, obtendo-se um resíduo sólido livre de gordura para análise.

porção do resíduo não for transferida do tubo da centrífuga para o erlenmeyer a análise final incorrerá em erro, pois nem todo o analito estará presente. Para fazer a transferência quantitativa, Denby e Scott adicionaram alguns mililitros de água pura ao tubo de centrífuga e usaram agitação e aquecimento para dissolver ou provocar a suspensão da maior quantidade possível de chocolate. A **pasta** (uma suspensão de um sólido em um líquido) foi então transferida do tubo de centrífuga para um erlenmeyer de 50 mL. Eles repetiram o procedimento várias vezes com novas porções de água para garantir que todo o chocolate fosse transferido do tubo de centrífuga para o erlenmeyer.

Para completar a dissolução dos analitos, Denby e Scott adicionaram água pura para levar o volume até cerca de 30 mL. Eles aqueceram o erlenmeyer (e o seu conteúdo) em água fervente (banho-maria) para extrair toda a cafeína e a teobromina do chocolate para a água. Para calcular mais tarde a quantidade de analito, a massa total do solvente (água) deve ser exatamente conhecida. Denby e Scott conheciam a massa do resíduo de chocolate no tubo de centrífuga e conheciam a massa do erlenmeyer vazio. Então eles colocaram o erlenmeyer em uma balança e adicionaram água pura, gota a gota, até que a massa de água chegasse a 33,3 g no erlenmeyer. Mais tarde eles deverão comparar soluções conhecidas dos analitos puros em água com a solução desconhecida contendo 33,3 g de água.

Uma solução de qualquer coisa em água é chamada de solução **aquosa**.

Antes de Denby e Scott poderem injetar a solução desconhecida em um cromatógrafo para a análise química eles tiveram que fazer uma limpeza final da amostra (Figura 0-3). A pasta do resíduo de chocolate na água contém minúsculas partículas sólidas que certamente iriam entupir as colunas cromatográficas, que custam caro, danificando-as. Assim, eles transferiram uma porção da pasta para um tubo de centrífuga e centrifugaram a mistura para compactar o máximo de sólido possível no fundo do tubo. O **líquido sobrenadante** (o líquido acima do sólido compactado), turvo e escuro, foi então filtrado em uma tentativa adicional de remover as minúsculas partículas de sólido do líquido.

É imperioso evitar injetar sólidos dentro da coluna cromatográfica, mas o líquido escuro ainda tinha aspecto turvo. Então, Denby e Scott aproveitaram os intervalos entre suas aulas para repetir, por cinco vezes, as etapas de centrifugação e filtração. Após cada ciclo, o líquido sobrenadante, que era filtrado e centrifugado, ficava um pouco mais claro. Mas o líquido nunca ficava completamente límpido. Depois de decorrido um tempo suficiente, sempre havia a precipitação de mais sólido a partir da solução filtrada.

As amostras que se encontram na vida real raramente facilitam a sua vida!

O tedioso procedimento descrito até agora é denominado **preparo da amostra** – a transformação da amostra em uma forma que seja apropriada para análise. Neste caso, a gordura foi removida do chocolate, os analitos foram extraídos em água e o sólido residual foi separado da água.

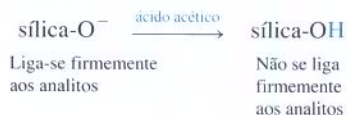
A Análise Química (Finalmente!)

Denby e Scott finalmente decidiram que a solução aquosa que continha os analitos estava tão límpida quanto eles podiam obter, considerando-se o tempo disponível. A etapa seguinte

Figura 0-3 Centrifugação e filtração são usadas para separar resíduos sólidos indesejáveis da solução aquosa dos analitos.

O solvente que é usado numa determinada análise cromatográfica é selecionado por um processo sistemático de tentativa e erro. A função do ácido acético é reagir com os átomos de oxigênio carregados negativamente que existem na superfície da sílica e que, se não forem neutralizados, ligam-se firmemente a uma pequena fração de cafeína e teobromina.

$$\text{sílica-O}^- \xrightarrow{\text{ácido acético}} \text{sílica-OH}$$

Liga-se firmemente aos analitos — Não se liga firmemente aos analitos

Apenas as substâncias que absorvem a radiação ultravioleta em um comprimento de onda de 254 nanômetros são observadas na Figura 0-5. De longe, os componentes principais no extrato aquoso são açúcares, mas eles não são detectados nesse experimento.

foi injetar a solução em uma coluna *cromatográfica*, que irá separar os analitos da mistura e determinar a quantidade de cada um deles. A coluna na Figura 0-4a está empacotada com minúsculas partículas de sílica (SiO_2), cujas superfícies estão recobertas com moléculas de hidrocarbonetos de cadeia longa. Vinte microlitros ($20{,}0 \times 10^{-6}$ litros) de extrato de chocolate foram injetados na coluna e eluídos através dela com um solvente constituído por uma mistura de 79 mL de água pura, 20 mL de metanol e 1 mL de ácido acético. A cafeína é mais solúvel que a teobromina no hidrocarboneto que se encontra presente na superfície da sílica. Portanto, a cafeína "fixa-se" mais fortemente do que a teobromina nas partículas de sílica da coluna. Na medida em que os analitos percolam a coluna devido ao fluxo do solvente, a teobromina alcança a saída da coluna antes da cafeína (Figura 0-4b).

Os analitos são detectados na saída da coluna por sua capacidade de absorver a radiação ultravioleta. Quando cada composto emerge da coluna ele absorve a radiação emitida pela lâmpada vista na Figura 0-4a e menos radiação atinge o detector. O gráfico da resposta do detector contra o tempo na Figura 0-5 é chamado de *cromatograma*. A teobromina e a cafeína são os picos maiores no cromatograma. Os picos menores são devidos a outras substâncias extraídas do chocolate.

O cromatograma sozinho não nos diz que componentes estão presentes na amostra desconhecida. Caso você não saiba de antemão o que deve aparecer, você precisa identificar os picos. Uma maneira de identificar os picos individualmente é determinar o *espectro de massas* (Capítulo 21) de cada um deles quando emergem da coluna. Outra maneira é adicionar uma amostra-padrão de cafeína ou teobromina à amostra desconhecida e ver se um dos picos aumenta de tamanho.

A identificação da *natureza* de uma substância presente em uma amostra desconhecida é denominada **análise qualitativa**. A identificação de *quanto* desta substância está presente é chamada de **análise quantitativa**. A maior parte deste livro trata da análise quantitativa.

Na Figura 0-5, a *área* de cada pico é proporcional à quantidade de cada componente que passa através do detector. A melhor maneira de medir a área é com um computador que recebe os dados do detector durante o experimento cromatográfico. Denby e Scott não possuíam um computador no seu cromatógrafo, assim eles tiveram que medir a *altura* de cada pico.

Figura 0-4 Princípio da cromatografia líquida. *(a)* Dispositivo cromatográfico contendo um detector por absorção de ultravioleta para detectar os analitos na saída da coluna. *(b)* Separação entre a cafeína e a teobromina por cromatografia. A cafeína é mais solúvel do que a teobromina na camada de hidrocarboneto sobre as partículas na coluna. Portanto, a cafeína é retida mais fortemente e se move através da coluna mais lentamente do que a teobromina.

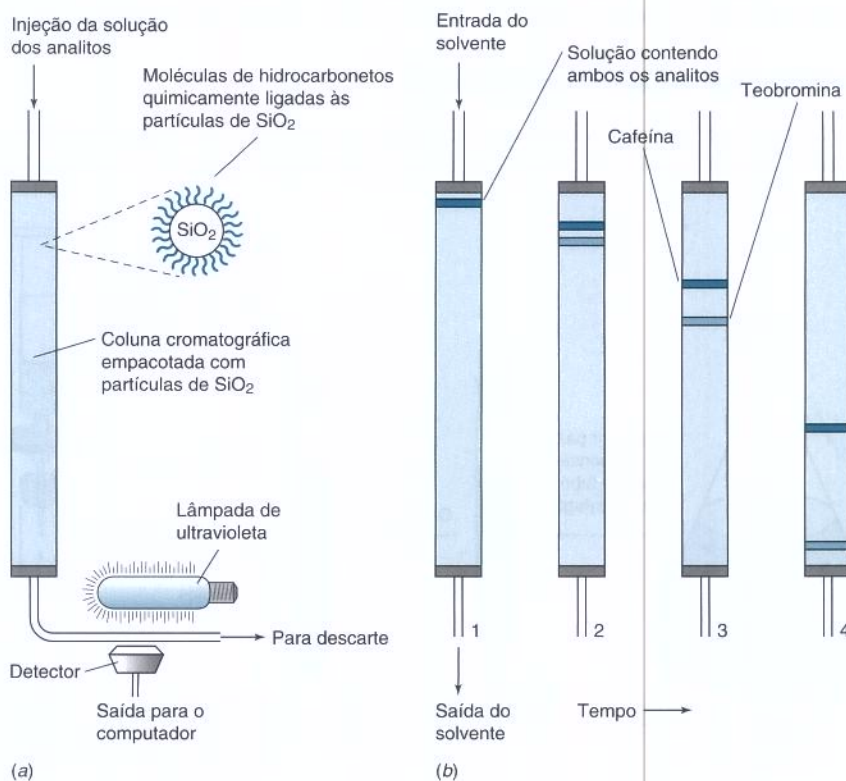



Figura 0-5 Cromatograma de 20,0 microlitros de extrato de chocolate preto. A coluna com 4,6 mm de diâmetro e 150 mm de comprimento, empacotada com partículas de Hypersil ODS de 5 micrômetros, foi eluída (lavada) com uma mistura de água, metanol e ácido acético (79:20:1 em volume) com um fluxo de 1,0 mL por minuto.

Curvas de Calibração

Em geral, analitos diferentes em concentrações iguais fornecem diferentes respostas no detector de um cromatógrafo. Portanto, a resposta do detector deve ser medida para concentrações conhecidas de cada analito. Um gráfico mostrando a resposta do detector como uma função da concentração do analito é chamado de **curva de calibração** ou *curva-padrão*. Para a construção dessa curva de calibração, **soluções-padrão**, contendo concentrações conhecidas de teobromina ou de cafeína, foram preparadas e injetadas na coluna, e as alturas dos picos resultantes foram medidas. O cromatograma de uma das soluções-padrão pode ser visto na Figura 0-6, e a Figura 0-7 mostra as curvas de calibração obtidas injetando-se soluções que contêm 10,0, 25,0, 50,0 ou 100,0 microgramas de cada analito por grama de solução.

As linhas retas que passam pelos pontos de calibração podem então ser usadas para determinar as concentrações de teobromina e cafeína em uma amostra desconhecida. A partir da equação da curva de calibração da teobromina na Figura 0-7 podemos dizer que se a altura do pico de teobromina observado em uma solução desconhecida é de 15,0 cm, então a concentração desta substância é de 76,9 microgramas por grama de solução.

Interpretando os Resultados

Sabendo as quantidades de analitos presentes no extrato aquoso do chocolate, Denby e Scott calcularam as quantidades de teobromina e de cafeína existentes no chocolate original. Os

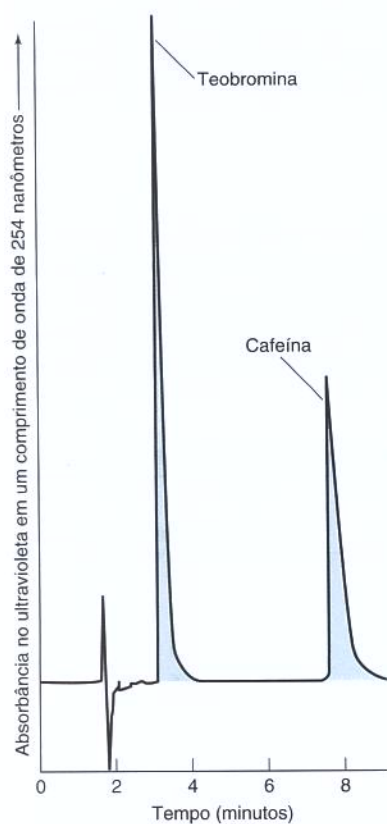



Figura 0-6 Cromatograma de 20,0 microlitros de uma solução-padrão contendo 50,0 microgramas de teobromina e 50,0 microgramas de cafeína por grama de solução.

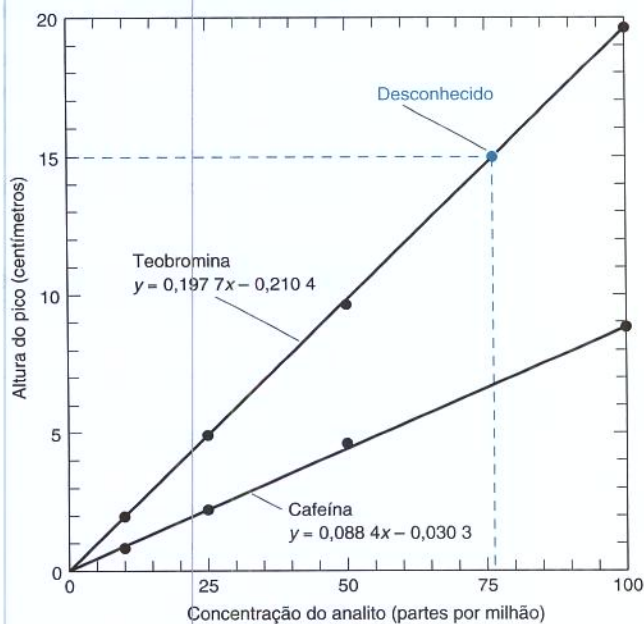
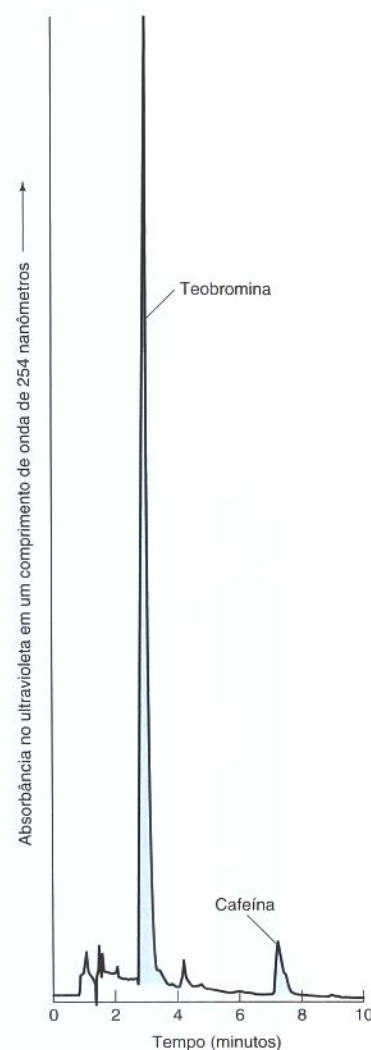



Figura 0-7 Curvas de calibração mostrando as alturas dos picos observados para concentrações conhecidas dos compostos puros. Uma parte por milhão representa um micrograma de analito por grama de solução. As equações das retas traçadas através dos pontos experimentais foram determinadas pelo *método dos mínimos quadrados* descrito no Capítulo 4.

Tabela 0-1 Análise dos chocolates preto e branco

Analito	Gramas de analito por 100 gramas de chocolate	
	Chocolate preto	Chocolate branco
Teobromina	0,392 ± 0,002	0,010 ± 0,007
Cafeína	0,050 ± 0,003	0,000 9 ± 0,001 4

As incertezas são o *desvio-padrão* de três injeções de cada extrato.

resultados obtidos para os chocolates preto e branco são mostrados na Tabela 0-1. As quantidades encontradas no chocolate branco são somente cerca de 2% das quantidades presentes no chocolate preto.

A Tabela 0-1 também informa o *desvio-padrão* de três medidas de cada amostra. O desvio-padrão, que é discutido no Capítulo 4, é uma medida da reprodutibilidade dos resultados. Caso as três amostras apresentem resultados idênticos, o desvio-padrão será nulo. Se os resultados não são muito reprodutivos, o desvio-padrão será muito grande. Para a teobromina no chocolate preto o desvio-padrão (0,002) é menor que 1% da média (0,392), o que indica que as medidas são muito reprodutíveis. Para a teobromina no chocolate branco, o desvio-padrão (0,007) é quase tão grande quanto a média (0,010), portanto as medidas são pouco reprodutíveis.

O caminho árduo para se chegar a resultados analíticos confiáveis não é o final da história. O objetivo da análise é sempre chegar a alguma interpretação ou decisão. As questões apresentadas no início deste capítulo foram: "Quanta cafeína existe em uma barra de chocolate?" e "Qual é a sua comparação com a quantidade existente no café e em refrigerantes?". Após todo esse trabalho, Denby e Scott descobriram quanta cafeína existe em *uma* determinada barra de chocolate que eles analisaram. Seria muito mais trabalhoso se eles tivessem analisado mais barras de chocolate do mesmo tipo e de muitos tipos diferentes de chocolate para obter uma visão mais abrangente do conteúdo de cafeína no chocolate em geral. A Tabela 0-2 compara os resultados de várias análises de diferentes fontes de cafeína. Uma lata de refrigerante ou uma xícara de chá contém de um quarto à metade da quantidade de cafeína presente em uma xícara pequena de café. O chocolate contém ainda menos cafeína, mas uma pessoa faminta ao comer muito chocolate pode ter uma bela surpresa!

Certificação de Qualidade

O Capítulo 5 discute a garantia da qualidade.

Como Denby e Scott podem assegurar-se de que seus resultados analíticos são confiáveis? Os analistas profissionais seguem um conjunto de práticas, denominado **certificação de qualidade**, cujo objetivo é fornecer a eles e a seus clientes confiabilidade a seus resultados. Uma maneira a partir da qual Denby e Scott podem estabelecer a confiabilidade de seu método analítico poderia ser derreter um chocolate, adicionar uma quantidade conhecida de cafeína

Tabela 0-2 Quantidade de cafeína presente em bebidas e alimentos

Fonte	Cafeína (miligramas por porção)	Tamanho da porção[a] (onças)
Café comum	106–164	5
Café descafeinado	2–5	5
Chá	21–50	5
Bebida à base de cacau	2–8	6
Chocolate industrial	35	1
Chocolate	20	1
Chocolate ao leite	6	1
Refrigerantes cafeinados	36–57	12
Red Bull	80	8,2

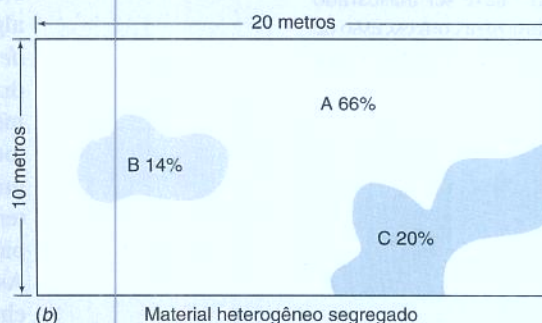
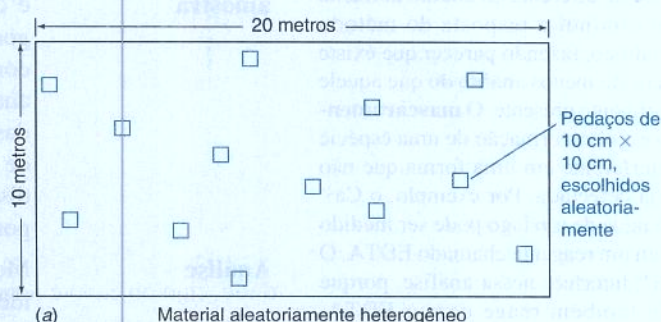
a. 1 onça = 28,35 gramas.
FONTES: http://www.holymtn.com/tea/caffeine_content.htm. Red Bull a partir de http://wilstar.com/caffeine.htm.

Boxe 0-1 Construindo uma Amostra Representativa

O diagrama visto a seguir mostra as etapas de transformação de uma substância complexa em amostras individuais que podem ser analisadas. Um *lote* é o material total (por exemplo, um vagão repleto de grãos ou uma embalagem cheia de chocolate com amêndoas), a partir do qual se obtém as amostras. Uma *amostra bruta* (também chamada de *amostra total*) é retirada de um lote para ser analisada ou *arquivada* (guardada para referência futura). A amostra bruta deve ser representativa do lote, ou então a análise não terá sentido algum. A partir da amostra bruta representativa obtém-se uma *amostra de laboratório*, homogênea e menor, que deve ter a mesma composição da amostra bruta. Por exemplo, você pode obter uma amostra de laboratório moendo uma amostra bruta sólida inteira, misturando intimamente o pó fino obtido e guardando o pó em um frasco para os testes. Porções menores da amostra de laboratório (chamadas *alíquotas*) são usadas para as análises individuais.

Amostragem é o processo de seleção de uma amostra bruta representativa a partir de um lote. A *preparação da amostra* converte uma amostra bruta em uma amostra homogênea de laboratório. A preparação da amostra também se refere às etapas que eliminam as espécies interferentes ou que permitem concentrar analito.

Em um **material aleatoriamente heterogêneo** as diferenças de composição ocorrem aleatoriamente em uma escala estreita. Quando coletamos uma porção de material para análise devemos ter certeza de que a amostra contenha as diversas composições. Para construir uma amostra representativa a partir de um material heterogêneo devemos, inicialmente, dividir visualmente o material em frações. Por exemplo, se você deseja medir o conteúdo de magnésio no gramado do campo de 10 metros × 20 metros na ilustração *a*, você pode dividir o campo em 20.000 pedaços pequenos com 10 cm de lado. Uma **amostra aleatória** é coletada tirando-se porções de um número desejado de frações escolhidas ao acaso. Após numerar cada pedaço, devemos usar um programa de computador para escolher aleatoriamente 100 números, entre 1 e 20.000. Depois, colhemos e combinamos a grama de cada um dos 100 pedaços para construir uma amostra bruta representativa para análise.

Em um **material heterogêneo segregado**, grandes regiões obviamente possuem composições diferentes. Para obter uma espécie representativa deste material, construímos uma **amostra complexa** (compósito). Por exemplo, o campo na ilustração *b* possui três tipos diferentes de grama segregadas nas regiões A, B e C. Podemos desenhar um mapa do campo em um papel milimetrado e medir a área de cada região. Nesse caso, 66% da área ficarão na região A, 14% ficarão na região B e 20% ficarão na região C. Para construir uma amostra bruta representativa desse material segregado, pegamos 66 pedaços pequenos da região A, 14 da região B e 20 da região C. Podemos fazer isso retirando números aleatórios entre 1 e 20.000 para selecionar os pedaços, até que tenhamos o número desejado para cada região.

à massa fundida, misturar o melhor possível e congelar o chocolate. A cafeína adicionada é chamada de *contaminação intencional* ou *fortificação*. Quando o chocolate contaminado intencionalmente é analisado eles devem encontrar uma quantidade de cafeína igual àquela no chocolate original mais a quantidade adicionada. Caso eles encontrem a quantidade esperada, eles podem ter alguma confiança de que o método deles extrai toda a cafeína presente, e que ele a determina com exatidão.

0-2 Etapas Gerais em uma Análise Química

Muitos problemas analíticos começam com uma pergunta do tipo "Esta água é própria para o consumo?" ou "O teste de emissões em automóveis diminui a poluição do ar?" Um cientista traduz essas questões em termos de determinadas medições. Um químico analítico deve então escolher, ou mesmo desenvolver, um procedimento capaz de realizar tais medições.

Quando a análise está completa, o químico analítico deve traduzir os resultados em termos que possam ser compreendidos por outras pessoas. O aspecto mais importante de qualquer resultado está em suas limitações. Qual é a incerteza estatística dos resultados apresentados? Se as amostragens forem feitas de maneiras diferentes, os resultados serão os mesmos? Uma pequena quantidade (um *traço*) de um analito está realmente presente na amostra ou é apenas uma contaminação? Somente após a interpretação dos resultados e de suas limitações é que podemos tirar conclusões e tomar decisões.

Podemos agora resumir as etapas gerais de um processo analítico:

Formulando a questão Traduzir questões gerais em questões específicas para serem respondidas por meio de medidas químicas.

Selecionando os procedimentos analíticos Encontrar na literatura química procedimentos apropriados ou, se necessário, desenvolver novos procedimentos para fazer as medições necessárias.

Amostragem Selecionar material representativo para ser analisado, conforme descrito no Boxe 0-1. Se começarmos com uma amostra mal constituída ou se ocorrem modificações na amostra durante o intervalo de tempo entre a coleta e a análise, os resultados não têm significado algum. "Porcaria gera porcaria!"

Em química, o termo **espécie** indica qualquer substância de interesse. A **interferência** ocorre quando uma espécie diferente do analito aumenta ou diminui a resposta do método analítico, fazendo parecer que existe mais ou menos analito do que aquele realmente presente. O **mascaramento** é a transformação de uma espécie interferente em uma forma que não seja detectada. Por exemplo, o Ca^{2+} na água de um lago pode ser medido com um reagente chamado EDTA. O Al^{3+} interfere nessa análise, porque ele também reage com o EDTA. Portanto, o Al^{3+} deve ser mascarado tratando-se a amostra com excesso de F^- para formar AlF_6^{3-}, que não reage com o EDTA.

Preparo da amostra O *preparo da amostra* é o processo em que uma amostra representativa é convertida em uma forma apropriada para análise química. Em geral, isso significa dissolver a amostra. Para uma amostra com baixa concentração de analito pode ser necessário concentrá-la antes de ser analisada. Talvez seja necessário fazer a remoção ou o *mascaramento* das espécies que interferem na análise química. No caso de uma barra de chocolate o preparo da amostra consistiu na remoção de gordura e na dissolução dos analitos desejados. A remoção da gordura foi necessária porque ela interfere na análise cromatográfica.

Análise Medir a concentração do analito em várias **alíquotas** (porções) idênticas. O objetivo das *medidas repetidas* (medidas em replicata) é avaliar a variabilidade (incerteza) na análise e se precaver contra algum erro grosseiro na análise de uma única alíquota. *A incerteza de uma medida é tão importante quanto a medida em si*, pois ela nos diz o quanto a medida é confiável. Se necessário, usam-se diferentes métodos analíticos, em amostras semelhantes, para ter certeza de que todos os métodos conduzem ao mesmo resultado e que a escolha de um determinado método não influencia o resultado. Pode-se também ter interesse em preparar e analisar várias amostras brutas diferentes para verificar quais variações surgem no procedimento de amostragem. As etapas realizadas para demonstrar a confiabilidade da análise são chamadas de *garantia de qualidade*.

Relatório e interpretação Produzir um relatório completo e claramente escrito dos resultados, realçando quaisquer limitações associadas a eles. O relatório poderá ser escrito para ser lido apenas por um especialista (como seu professor) ou poderá ser escrito para um público geral (talvez sua mãe). É necessário ter certeza de que o relatório é apropriado para o público a que se destina.

Tirando conclusões Uma vez escrito o relatório o analista poderá ou não se envolver no que é feito com a informação, como modificar o fornecimento de matéria-prima para uma fábrica ou criar novas leis para regular os aditivos de alimentos. Quanto mais clara for a redação de um relatório, menor a probabilidade de que ele venha a ser mal interpretado por aqueles que o usam. O analista tem a responsabilidade de assegurar que as conclusões obtidas a partir de seus resultados sejam consistentes com os mesmos.

A maior parte deste livro trata da determinação das concentrações de espécies químicas presentes em alíquotas homogêneas de uma amostra desconhecida. A análise não terá valor algum se a amostra não for coletada adequadamente, se medidas não forem tomadas para assegurar a confiabilidade do método analítico e os resultados não forem apresentados de forma clara e completa. A análise química é apenas a parte central de um processo que se inicia com uma pergunta e termina com uma conclusão.

Pergunte a Você Mesmo

0-A. Após ler o Boxe 0-1, responda às seguintes perguntas:
(a) Qual é a diferença entre um material *heterogêneo* e um material *homogêneo*?
(b) Qual é a diferença entre um material *aleatoriamente* heterogêneo e um material heterogêneo *segregado*?
(c) Qual é a diferença entre uma amostra *aleatória* e uma amostra *complexa* (compósito)? Quando cada uma delas deve ser usada?

As respostas às questões da Seção *Pergunte a Você Mesmo* se encontram no final do livro.

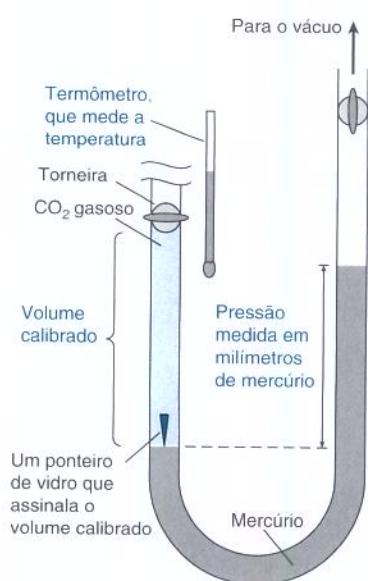
0-3 Charles David Keeling e a Determinação do CO_2 Atmosférico

Houve três ocasiões em que a dedicação às medidas científicas mudou toda a ciência:

- As observações de Tycho Brahe sobre os planetas possibilitaram a fundamentação para .... teoria da gravitação de Newton.
- As determinações da velocidade da luz por Albert Michelson possibilitaram a fundamentação para ... teoria da relatividade de Einstein.
- As determinações do acúmulo global de dióxido de carbono na atmosfera por Charles David Keeling levaram ao estágio atual de profundas considerações acerca das mudanças climáticas. São os dados ambientais individuais mais importantes obtidos no século XX.

– C. F. Kennel (2005), Instituto de Oceanografia de Scripps

Charles David Keeling (Figura 0-8) cresceu perto de Chicago durante a Grande Depressão.[3] Seu pai, um banqueiro investidor, despertou em Keeling o interesse em astronomia quando ele tinha cinco anos. Sua mãe, que fora estudante de literatura inglesa em Yale antes de se casar, despertou no jovem Keeling um amor pela música que perduraria por toda a sua vida. Apesar de "não estar predominantemente interessado em ciência", ele cursou toda a ciência disponível no ensino médio, incluindo um curso de aeronáutica no período de guerra, que lhe abriu as portas à aerodinâmica, meteorologia, navegação, motores de combustão e rádio. Em 1945 ele matriculou-se num curso de verão na Universidade de Illinois antes de seu recrutamento antecipado pelo Exército. Quando a II Guerra Mundial terminou no verão daquele ano, Keeling estava livre para continuar em Illinois, onde "rumou para a química", graduando-se em 1948.

Figura 0-8 Charles David Keeling (1928-2005). [Cortesia de Ralph Keeling, Instituto de Oceanografia de Scripps, Universidade da Califórnia, San Diego.]

Após a graduação, o Professor Malcolm Dole, da Universidade do Noroeste, que conhecera Keeling como um menino precoce, ofereceu-lhe uma bolsa de estudos em química. No segundo dia no laboratório Dole ensinou a Keeling como fazer determinações cuidadosas

com uma balança analítica. Keeling conduziu pesquisas em química de polímeros, embora nunca tivesse tido interesse particular em polímeros ou em química. Uma das exigências para o estudo na graduação era um pequeno olhar fora da química. Keeling observou o livro-texto "*Geologia Glacial e a Era do Pleistoceno*" em uma estante de um amigo, e começou a lê-lo. Era tão interessante que ele comprou um exemplar e o lia por distração entre os experimentos no laboratório. Ele se imaginou "escalando montanhas enquanto media as propriedades físicas das geleiras". Keeling completou a maior parte do currículo universitário de geologia e interrompeu duas vezes suas pesquisas para caminhar e escalar as Cascade Mountains no Estado de Washington.

Keeling doutorou-se em 1953, quando havia uma escassez de doutores em química. Havia uma grande demanda por químicos em polímeros para a nova e excitante indústria de plásticos. Foram-lhe oferecidos vários empregos em indústrias químicas no leste dos Estados Unidos. Contudo, Keeling "previa problemas no futuro seguindo esse caminho". Ele adquiriu um conhecimento prático de geologia e apreciava as áreas livres. O Professor Dole considerava uma "imprudência" perder um emprego permanente de alta remuneração por conta de um trabalho de pós-doutorado de baixa remuneração. Mesmo assim Keeling escreveu cartas buscando um estágio de pós-doutorado como um químico "exclusivamente para os departamentos de geologia na parte continental oeste da América do Norte". Ele se tornou o primeiro bolsista de pós-doutorado no novo Departamento de Geoquímica no laboratório de Harrison Brown no Instituto de Tecnologia da Califórnia (Caltech), em Passadena.

Figura 0-9 Um manômetro de mercúrio feito a partir de um tubo de vidro em U. A diferença de altura entre o mercúrio à esquerda e à direita fornece a pressão do gás em milímetros de mercúrio.

Um dia, "Brown demonstrava o poder da aplicação de princípios químicos à geologia. Ele sugeriu que a quantidade de carbonato na água superficial... poderia ser estimada admitindo-se que a água esteja em equilíbrio tanto com calcário ($CaCO_3$) como com dióxido de carbono atmosférico." Keeling decidiu testar essa ideia. Ele "podia adaptar equipamentos químicos para funcionarem no meio real", e o melhor de tudo, "o trabalho podia se desenrolar no ar livre".

Keeling construiu um sistema de extração a vácuo para isolar o CO_2 do ar ou de água acidificada. A quantidade de água no ar é muito variável, por isso a água foi removida por congelamento num recipiente contendo gelo seco. O CO_2 no ar seco restante foi retido como um sólido no sistema de vácuo usando nitrogênio líquido, "que havia recentemente se tornado disponível no comércio". Keeling modernizou o desenho de um manômetro de gás de um artigo de 1916, de modo que ele podia determinar o CO_2 gasoso confinando-o num volume conhecido a uma pressão e uma temperatura conhecidas acima de uma coluna de mercúrio (Figura 0-9). A determinação era precisa em 0,1%, que era tão boa ou melhor do que outros procedimentos para a determinação do CO_2 no ar ou de carbonato em água.

Keeling se preparou para um experimento de campo em Big Sur State Park, próximo de Monterey. Essa área era rica em calcita ($CaCO_3$) que, presumivelmente, estaria em bom contato com a água subterrânea. Antes de ir para Big Sur, ele "começou a se preocupar... com a admissão de uma concentração específica de CO_2 no ar". Essa concentração devia ser conhecida com precisão para seus experimentos. Os valores publicados variavam consideravelmente, por isso ele decidiu fazer suas próprias determinações. Ele dispunha de doze recipientes de 5 litros equipados com torneiras, que poderiam suportar o vácuo. Ele pesou cada um dos frascos vazios e os encheu com água. A partir da massa de água contida ele calculou o volume de cada frasco. Para os ensaios nos experimentos de campo Keeling coletou amostras de ar em Passadena e determinou o CO_2 com seu manômetro. As concentrações variaram significativamente, aparentemente afetadas pelas emissões urbanas.

Como não estava certo de que a concentração do CO_2 no ar próximo do Oceano Pacífico em Big Sur era constante, ele coletou amostras de ar em intervalos de algumas horas por um dia inteiro. Ele também coletou amostras de água e trouxe tudo de volta para o laboratório para determinar o CO_2 com seu manômetro. Seguindo a sugestão do Professor Sam Epstein, do Caltech, Keeling forneceu amostras de CO_2 para o grupo de Epstein para determinação dos isótopos de carbono e de oxigênio através do novo espectrômetro de massas de razão isotópica que eles dispunham. "Eu não esperava que os procedimentos estabelecidos neste primeiro experimento seriam a base para muita da pesquisa que eu conduziria nos próximos quarenta e tantos anos", relatou Keeling. Ao contrário da hipótese, Keeling descobriu que o rio e as águas subterrâneas continham mais CO_2 dissolvido do que aquele em equilíbrio com o ar.

A atenção de Keeling se voltou para o padrão de variação diurna que ele observou no CO_2 atmosférico. O ar no período da tarde tinha uma concentração quase constante de CO_2 igual

a 310 partes por milhão (ppm) por volume de ar seco..A concentração do CO_2 à noite era maior e variável. Além disso, quanto maior a concentração de CO_2, menor a razão $^{13}C/^{12}C$. Acreditava-se que a fotossíntese das plantas absorvia o CO_2 atmosférico próximo ao solo durante o dia e a respiração restauraria o CO_2 para o ar durante a noite. Entretanto, amostras coletadas durante o dia em muitas localidades tinham quase os mesmos 310 ppm de CO_2 independente se a área apresentasse ou não vegetação.

Keeling encontrou uma explicação num livro intitulado *"O Clima Próximo ao Solo"*. Todas as suas amostras haviam sido coletadas sob tempo bom, quando o calor solar induz a turbulência da tarde, que mistura o ar próximo ao solo com o ar em altitudes maiores. À noite, o ar resfria e forma uma camada estável próxima ao solo que se torna rica em CO_2 devido à respiração das plantas. Keeling descobriu que a concentração de CO_2 é próxima de 310 ppm na atmosfera livre sobre vastas regiões do hemisfério norte. Por volta de 1956 seus resultados eram consistentes o bastante para que fossem comentados com outras pessoas, incluindo o Dr. Oliver Wulf, do Escritório Norte-Americano do Tempo, que estava trabalhando no Caltech.

Wulf passou os resultados de Keeling para Harry Wexler, Chefe da Pesquisa Meteorológica do Escritório do Tempo. Wexler convidou Keeling para ir a Washington, onde ele revelou que o Ano Geofísico Internacional iria começar em julho de 1957, com a finalidade de coletar dados geofísicos mundiais durante 18 meses. O Escritório do Tempo tinha acabado de construir um observatório próximo ao topo do vulcão Mauna Loa, na grande ilha do Havaí, a uma altitude de 3400 m, e Wexler estava ansioso para colocá-lo em funcionamento (Figura 0-10). O Escritório já estava planejando medir o CO_2 atmosférico em locais remotos ao redor do mundo.

Keeling explicou que as determinações na literatura científica poderiam não ser confiáveis. Ele propôs determinar o CO_2 com um espectrômetro de infravermelho que podia ser calibrado com precisão com um gás medido por um manômetro. O manômetro é a maneira mais confiável de determinar o CO_2, mas cada medida requer cerca da metade de um dia de trabalho. O espectrômetro podia determinar várias amostras por hora, mas precisava ser calibrado com padrões confiáveis.

Wexler concordou com a proposta de Keeling e determinou que as medidas de infravermelho deveriam ser feitas em Mauna Loa e numa estação na Antártida. No dia seguinte, Wexler ofereceu um emprego a Keeling. Keeling descreveu o que aconteceu a seguir: "Eu era escoltado para onde eu deveria trabalhar... na sombria base do Observatório Naval, onde a única atividade parecia ser o estudo de semeação de nuvens, conduzida por um cientista solitário."

Felizmente, os resultados de Keeling para o CO_2 também chamaram a atenção de Roger Revelle, Diretor do Instituto de Oceanografia de Scripps, próximo de San Diego, Califórnia. Revelle convidou Keeling para uma entrevista de emprego. Ofereceram-lhe um almoço ao ar livre "sob uma brilhante luz do sol espalhada por uma suave brisa marítima". "Uma base sombria ou uma brilhante luz do sol e uma brisa marítima?" Keeling pensou consigo mesmo.

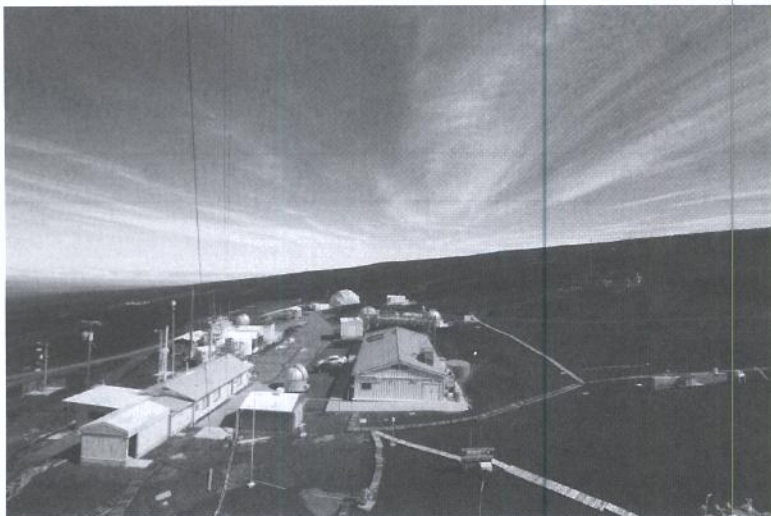



Figura 0-10 Observatório de Mauna Loa em 2006. [© Forrest M. Mims III, www.forrestmims.org/maunaloaobservatory.html.]

"Uma base sombria ou uma brilhante luz do sol e uma brisa marítima?" Keeling escolheu Scripps, e Wexler providenciou suporte financeiro para as determinações de CO_2.

Keeling identificou diversos analisadores contínuos de gases e testou um fabricado pela Applied Physics Corporation, "a única empresa na qual [ele] foi capaz de evitar o vendedor e falar diretamente com um engenheiro." Ele se deslocou por um longo período para calibrar o instrumento de infravermelho com padrões de gás exatamente determinados. Keeling construiu meticulosamente um manômetro em Scripps que era reprodutível em 1 parte em 4000, permitindo com isso que as determinações de CO_2 atmosférico fossem reprodutíveis em 0,1 ppm. Especialistas contemporâneos questionavam a necessidade de uma precisão como aquela porque a literatura existente indicava que o CO_2 no ar variava por um fator de 2. Havia um consenso geral que as determinações em Mauna Loa – um vulcão ativo – podiam ser confundidas com as emissões de CO_2 do vulcão.

Roger Revelle, de Scripps, acreditava que o maior valor das determinações seria estabelecer um "instantâneo" do CO_2 ao redor do mundo em 1957, que poderia ser comparado com outro instantâneo a ser tomado 20 anos mais tarde para ver se a concentração do CO_2 atmosférico estava mudando. As pessoas achavam que a queima de combustíveis fósseis poderia elevar a concentração de CO_2 atmosférico, mas acreditava-se que uma boa parte desse CO_2 seria absorvido pelo oceano. Não havia medidas significativas para avaliar qualquer hipótese.

Em março de 1958 Ben Harlan, de Scripps, e Jack Pales, do Escritório do Tempo, instalaram o instrumento de infravermelho de Keeling em Mauna Loa. No primeiro dia de funcionamento, a leitura diferia de 1 ppm do valor de 313 ppm esperado por Keeling a partir de suas determinações feitas no cais de Scripps. As concentrações na Figura 0-11 subiram entre março e maio, quando a operação foi interrompida por uma falha de energia. As concentrações decresciam em setembro, quando nova falha de energia ocorreu. Keeling teve de fazer sua primeira viagem a Mauna Loa para religar o equipamento. As concentrações subiram regularmente de novembro a março de 1959, para depois decrescerem gradualmente. Os dados para todo o ano de 1959 na Figura 0-10 reproduziam o perfil de 1958. Esses padrões não poderiam ser detectados se as determinações de Keeling não fossem feitas com tanto cuidado. O máximo de CO_2 era observado exatamente antes do surgimento das novas folhas das plantas da zona temperada do hemisfério norte, em maio. O mínimo de CO_2 era observado ao final da fase de crescimento, em outubro. A conclusão de Keeling tinha significado global: "Estávamos testemunhando pela primeira vez a captura do CO_2 do ar pela natureza para o crescimento das plantas durante o verão e o retorno dele a cada inverno subsequente."

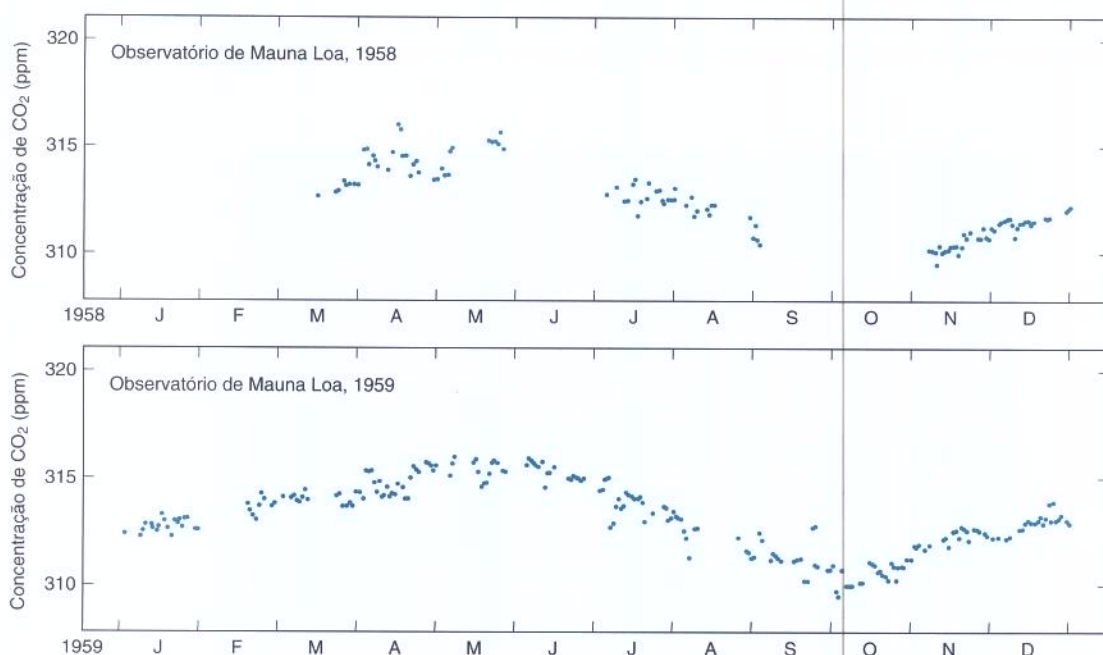



Figura 0-11 Determinações por infravermelho de CO_2 atmosférico em Mauna Loa em 1958 e 1959. [J. D. Pales e C. D. Keeling, *J. Geophys. Res.* **1965**, *70*, 6053.]

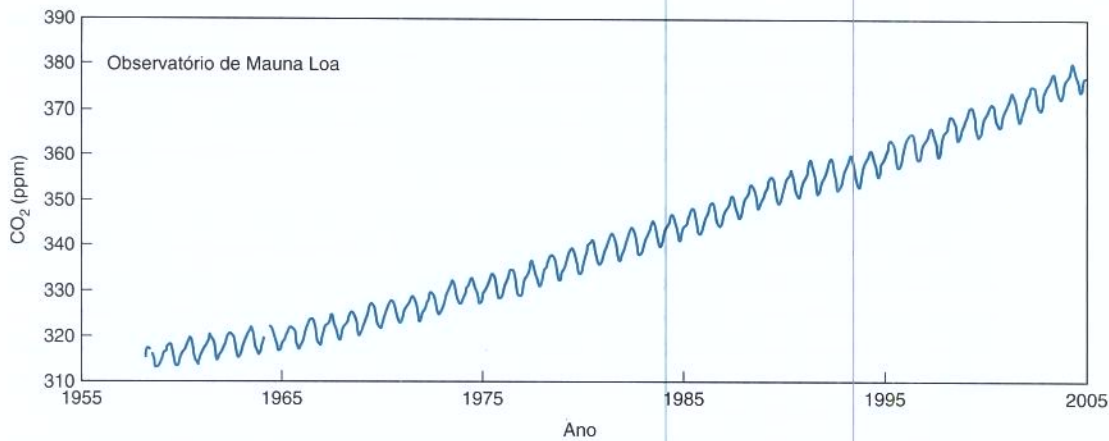



Figura 0-12 Média mensal de CO_2 atmosférico determinada em Mauna Loa ao longo de 50 anos. Este gráfico, conhecido como *curva de Keeling*, mostra o aumento do CO_2 e as variações sazonais. [Dados de http://scrippsco2.ucsd.edu/data/in_situ_co2/monthly_mlo.csv.]

A Figura 0-12, conhecida como *curva de Keeling*, mostra os resultados do monitoramento do CO_2 em Mauna Loa ao longo de 50 anos. As oscilações sazonais são observadas em meio a um aumento regular do CO_2. Cerca de 50% do CO_2 produzido pela queima de combustíveis fósseis (especialmente carvão, óleo e gás natural) nos últimos 50 anos permaneceram na atmosfera. A maior parte do CO_2 restante foi absorvida pelo oceano.

Na atmosfera o CO_2 absorve a radiação infravermelha proveniente da superfície da Terra e reirradia parte dessa energia de volta ao solo. Esse processo, denominado *efeito estufa*, aquece a superfície da Terra e pode produzir mudanças climáticas. No oceano o CO_2 forma ácido carbônico, H_2CO_3, que torna o oceano mais ácido. A queima de combustíveis fósseis já baixou o pH das águas superficiais do oceano em 0,1 unidade em relação aos valores antes da era industrial. Espera-se que a combustão durante o século XXI acidifique o oceano em outras 0,3-0,4 unidades de pH – o que implica mais que dobrar a concentração de H^+ e uma ameaça à existência da vida marinha, porque as conchas de carbonato de cálcio se dissolvem em meio ácido (Boxe 11-1). Toda a cadeia alimentar do oceano está ameaçada pela acidificação do oceano.[4]

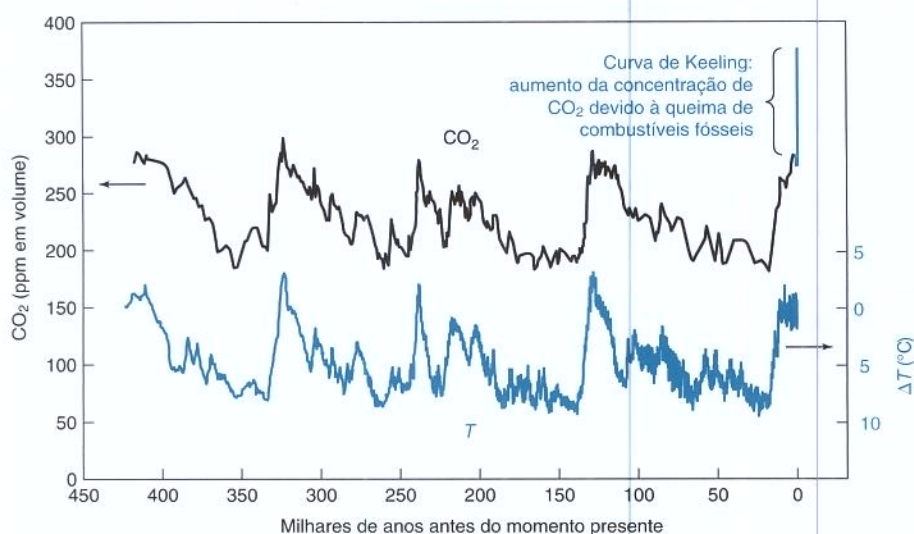
O significado da curva de Keeling se torna evidente incluindo os dados de Keeling para o registro do CO_2 atmosférico preservado no gelo da Antártida. A Figura 0-13 mostra o CO_2 e a temperatura em um período até meio milhão de anos atrás. Durante esse tempo, a temperatura e o CO_2 sofreram quatro ciclos principais há cerca de 350, 250, 150 e 25 mil anos atrás.

ΔT é a mudança de temperatura ao nível da atmosfera onde a chuva se forma.

Figura 0-13 O significado da curva de Keeling (no alto, à direita, em negrito) é evidenciado lançando-a no mesmo gráfico com o CO_2 atmosférico determinado em bolhas de ar aprisionadas no interior do gelo perfurado na Antártida. A temperatura atmosférica ao nível onde a chuva se forma é deduzida a partir da composição isotópica de hidrogênio e de oxigênio no gelo. [Dados da amostras de gelo de Vostok obtidos de J. M. Barnola, D. Raynaud, C. Lorius e N. I. Barkov, http://cdiac.esd.ornl.gov/ftp/trends/co2/vostok.icecore.co2.]

Acredita-se que as mudanças cíclicas na órbita da Terra e a sua inclinação levam a mudanças cíclicas na temperatura. Pequenos aumentos da temperatura deslocam o CO_2 do oceano para a atmosfera. Posteriormente, o aumento do CO_2 atmosférico aumenta o aquecimento devido ao efeito estufa. O resfriamento decorrente das mudanças orbitais redissolve o CO_2 no oceano, levando a um resfriamento adicional. A temperatura e o CO_2 vêm se relacionando ao longo de mais de 400.000 anos.

A queima de combustíveis fósseis nos últimos 150 anos aumentou o CO_2 a partir de seu pico cíclico histórico de 280 ppm para os atuais 380 ppm. Não existe praticamente nenhuma ação convincente no século atual para evitar que o CO_2 suba para valores várias vezes acima de seu patamar histórico. A alteração na atmosfera pode levar a efeitos sem precedentes no clima. Quanto mais tarde decidirmos reduzir nosso emprego de combustíveis fósseis, mais tempo durará esse experimento global não planejado. O aumento da população amplifica esse e muitos outros problemas.

O projeto de determinação de CO_2 de Keeling em Mauna Loa sobreviveu ao longo de meio século em condições precárias, durante o qual sua continuidade foi ameaçada diversas vezes por decisões de financiamento de agências governamentais. A persistência obstinada de Keeling assegurou a continuidade e a qualidade das determinações. Os padrões de calibração medidos manometricamente são extremamente trabalhosos e caros. Por mais de uma vez as agências de fomento tentaram reduzir o custo do programa pela proposição de substitutos para a manometria, mas nenhum método oferecia a mesma precisão. A qualidade analítica dos dados de Keeling permitiu evidenciar tendências sutis, tais como o efeito dos padrões de temperatura do oceano (El Niño) no CO_2 atmosférico, sendo distinguíveis do padrão preponderante de crescente aumento do CO_2 e das variações sazonais.

Termos Importantes†

alíquota
amostra aleatória
amostra complexa (compósito)
amostragem
análise qualitativa
análise quantitativa
analito
aquoso
curva de calibração
decantar
espécie
garantia de qualidade
heterogêneo
homogêneo
interferência
líquido sobrenadante
mascaramento
material aleatoriamente heterogêneo
material heterogêneo segregado
pasta
preparo da amostra
solução-padrão
transferência quantitativa

Problemas

0-1. Qual a diferença entre análise *qualitativa* e *quantitativa*?

0-2. Apresente as etapas de uma análise química.

0-3. O que significa *mascarar* uma espécie interferente?

0-4. Qual a finalidade de uma curva de calibração?

Notas e Referências

1. T. J. Wenzel, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 470A.

2. W. R. Kreiser and R. A. Martin, Jr., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **1978**, *61*, 1424; W. R. Kreiser and R. A. Martin, Jr., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **1980**, *63*, 591.

3. C. D. Keeling, "Rewards and Penalties of Monitoring the Earth," *Ann. Rev. Energy Environ.* **1998**, *23*, 25–82. Este relato autobiográfico pode ser obtido gratuitamente no portal www.arjournals.annualreviews.org.

4. J. C. Orr et al., "Anthropogenic Ocean Acidification Over the Twenty-first Century and Its Impact on Calcifying Organisms," *Nature*, **2005**, *437*, 681.

† Termos que são apresentados em **negrito** no capítulo e que são definidos também no Glossário.

Leitura Complementar

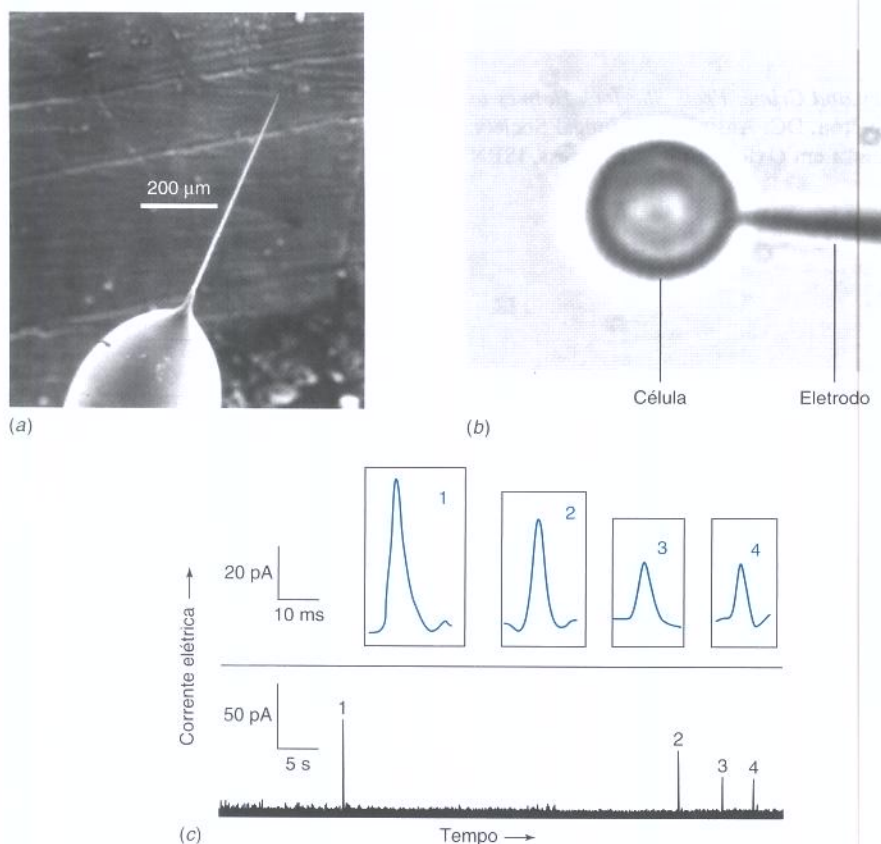
S. Bell, *Forensic Chemistry* (Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 2006).

P. C. White, ed., *Crime Scene to Court: The Essentials of Forensic Science*, 2nd ed. (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2004). ISBN 0-85404-656-9.

S. M. Gerber, ed., *Chemistry and Crime: From Sherlock Holmes to Today's Courtroom* (Washington, DC: American Chemical Society, 1983). Disponível em brochura em Oxford University Press, ISBN 0-8412-0785-2.

S. M. Gerber and R. Saferstein, eds., *More Chemistry and Crime: From Marsh Arsenic Test to DNA Profile* (Washington, DC: American Chemical Society, 1997). Disponível em Oxford University Press, ISBN 0-8412-3406-X.

A. M. Pollard and C. Heron, *Archaeological Chemistry* (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1996). ISBN 0-85404-523-6.

Medidas Bioquímicas com um Nanoeletrodo

(*a*) Eletrodo de fibra de carbono com ponta de 100 nanômetros de diâmetro (100×10^{-9} metros) estendida a partir de um capilar de vidro. A barra de marcação possui 200 micrômetros (200×10^{-6} metros). [De W.-H. Huang, D.-W. Pang, H. Tong, Z.-L. Wang e J.-K. Cheng, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 1048.] (*b*) O eletrodo posicionado adjacentemente a uma célula detecta o neurotransmissor dopamina liberado pela célula. Um contraeletrodo de maior dimensão, posicionado próximo à célula, não é mostrado na figura. (*c*) Pequenos pulsos de corrente elétrica detectados a cada vez que é liberada uma pequena quantidade de moléculas de dopamina pela célula. Ampliações dos pulsos de corrente elétrica detectados são mostradas separadamente, seguindo a respectiva numeração. [De W.-Z. Wu, W.-H. Huang, W. Wang, Z.-L. Wang, J.-K. Cheng, T. Xu, R.-Y. Zhang, Y. Chen e J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8914.]

Um eletrodo cuja ponta é menor que uma única célula biológica nos permite medir moléculas neurotransmissoras liberadas por uma célula nervosa em resposta a um estímulo químico. Chamamos o eletrodo de *nanoeletrodo* em virtude de sua região ativa ter dimensões de nanômetros (10^{-9} metros). Moléculas neurotransmissoras liberadas de uma *vesícula* (um pequeno compartimento) de uma célula nervosa se difundem para o eletrodo, onde as moléculas doam ou recebem elétrons, gerando uma corrente elétrica medida em picoampères (10^{-12} ampères) por um período de milissegundos (10^{-3} segundos). Este capítulo discute as unidades que descrevem as medidas químicas e físicas de objetos cujas dimensões variam desde as de átomos até as de galáxias.

CAPÍTULO 1

Medidas Químicas

Muitas pessoas que executam atividades de química analítica não reconhecem a si mesmos como químicos analíticos. Por exemplo, a análise química é uma ferramenta essencial utilizada por biólogos, para entender como os organismos funcionam, e por médicos, para diagnosticar doenças e monitorar a resposta de um paciente ao tratamento. Cientistas ambientais medem alterações químicas na atmosfera, na água e no solo que ocorrem em resposta às atividades humanas e naturais. Cientistas forenses identificam e algumas vezes quantificam drogas, resíduos de combustão e fibras provenientes de locais de crimes. Você está utilizando este livro porque você mesmo deverá executar medidas químicas ou necessitará dos conceitos para entender resultados analíticos reportados por outras pessoas. Este capítulo apresenta conceitos básicos de medidas e equilíbrio químicos.

Figura 1-1 Das grandezas fundamentais do sistema de unidades na Tabela 1-1, somente o quilograma é definido por um objeto em vez de uma medida física reprodutível. O quilograma internacional mantido na França, feito de uma liga de Pt-Ir, em 1885, foi removido de sua campânula protetora para ser pesado contra cópias para serem utilizadas como padrões somente em 1890, 1948 e 1992. Sua massa pode mudar devido à reação com a atmosfera ou devido ao seu uso, de modo que existem pesquisas no sentido de se estabelecer um padrão para a massa baseado em medidas que não sejam sujeitas a alterações com o tempo. [Bureau International des Poids et Measures.]

1-1 Unidades do SI e Prefixos

As **unidades do SI** (**Sistema Internacional de Unidades**) têm seus nomes oriundos do *Système International d'Unités* francês. As *unidades fundamentais* (unidades-base), a partir das quais todas as outras podem ser obtidas, são definidas na Tabela 1-1. Os padrões de comprimento, massa e tempo são o *metro* (m), o *quilograma* (kg) (Figura 1-1) e o *segundo* (s), respectivamente. A temperatura é medida em *kelvins* (K), a quantidade de substância em *mols* (mol) e a corrente elétrica em *ampères* (A). A Tabela 1-2 apresenta outras grandezas que são definidas a partir das grandezas fundamentais. Por exemplo, a força é medida em *newtons* (N), a pressão é medida em *pascais* (Pa) e a energia é medida em *joules* (J); cada uma delas pode ser expressa em termos das unidades fundamentais de comprimento, tempo e massa.

É conveniente utilizar os prefixos da Tabela 1-3 para expressar grandes ou pequenas quantidades. Por exemplo, a pressão do oxigênio dissolvido no sangue arterial é aproximadamente $1{,}3 \times 10^4$ Pa. De acordo com a Tabela 1-3, o prefixo k para "quilo" corresponde a 10^3. Podemos expressar o valor da pressão em múltiplos de 10^3 da seguinte maneira:

$$1{,}3 \times 10^4\ \cancel{\text{Pa}} \times \frac{1\ \text{kPa}}{10^3\ (\cancel{\text{Pa}})} = 1{,}3 \times 10^1\ \text{kPa} = 13\ \text{kPa}$$

Pressão é força por unidade de área. 1 pascal (Pa) = 1 N/m^2.
A pressão exercida pela atmosfera (a pressão atmosférica) é de aproximadamente 100.000 Pa.

A unidade kPa é lida "quilopascals". Sempre escreva as unidades ao lado de cada número num cálculo e cancele unidades idênticas presentes no numerador e no denominador. Esta prática assegura a obtenção da unidade correta do resultado. Se você intenciona calcular um valor de pressão e o seu resultado fornece outra unidade que não o pascal, alguma coisa está errada.

Tabela 1-1 Unidades fundamentais do SI

Grandeza	Unidade (símbolo)	Definição
Comprimento	metro (m)	Um metro é a distância percorrida pela luz no vácuo durante $\frac{1}{299.792.458}$ do segundo.
Massa	quilograma (kg)	Um quilograma é a massa do protótipo do quilograma-padrão guardado em Sèvres, França.
Tempo	segundo (s)	Um segundo é a duração de 9.192.631.770 períodos da radiação correspondente a uma certa transição atômica do ^{133}Cs.
Corrente elétrica	ampère (A)	Um ampère de corrente produz uma força de 2×10^{-7} newtons por metro de comprimento, quando mantida entre dois condutores paralelos de comprimento infinito e seção reta desprezível separados por 1 metro no vácuo.
Temperatura	kelvin (K)	A temperatura é definida de modo que o ponto triplo da água (onde estão em equilíbrio as fases sólida, líquida e gasosa da água) seja 273,16 K, e a temperatura do zero absoluto seja 0 K.
Intensidade luminosa	candela (cd)	Candela é a medida de intensidade luminosa, visível ao olho humano. Uma cd é a intensidade luminosa em uma dada direção, proveniente de uma fonte que emite radiação monocromática de frequência igual a 540×10^{12} hertz e cuja intensidade radiante naquela direção é igual a $\frac{1}{683}$ watt por esterradiano.
Quantidade de substância	mol (mol)	Um mol é o número de átomos em exatamente 0,012 kg de ^{12}C (aproximadamente $6,022 \times 10^{23}$).
Ângulo plano	radiano (rad)	Um círculo possui 2π radianos.
Ângulo sólido	esterradiano (sr)	Uma esfera possui 4π esterradianos.

Tabela 1-2 Unidades derivadas do sistema SI com nomes especiais

Grandeza	Unidade	Símbolo	Expressão em termos de outras unidades	Expressão em termos das unidades fundamentais do SI
Frequência	hertz	Hz		1/s
Força	newton	N		$m \cdot kg/s^2$
Pressão	pascal	Pa	N/m^2	$kg/(m \cdot s^2)$
Energia, trabalho, quantidade de calor	joule	J	$N \cdot m$	$m^2 \cdot kg/s^2$
Potência, fluxo radiante	watt	W	J/s	$m^2 \cdot kg/s^3$
Quantidade de eletricidade, carga elétrica	coulomb	C		$s \cdot A$
Potencial elétrico, diferença de potencial, força eletromotriz	volt	V	W/A	$m^2 \cdot kg/(s^3 \cdot A)$
Resistência elétrica	ohm	Ω	V/A	$m^2 \cdot kg/(s^3 \cdot A^2)$

Exemplo **Contagem de Moléculas Neurotransmissoras Utilizando um Eletrodo**

O Boxe 1-1 descreve o processo pelo qual neurotransmissores são liberados por uma célula nervosa em jatos discretos. O neurotransmissor medido pelo eletrodo no início deste capítulo é a dopamina. Cada molécula de dopamina que se difunde para o eletrodo libera dois elétrons. A carga transferida para o eletrodo pelo pulso número 1, no painel (*c*) da figura da abertura do capítulo, é igual a 0,27 pC (picocoulombs, 10^{-12} C). Um coulomb de carga corresponde a $6,24 \times 10^{18}$ elétrons. Quantas moléculas são liberadas no pulso número 1?

SOLUÇÃO De acordo com a Tabela 1-3, 1pC é igual a 10^{-12} C. Portanto, 0,27 pC corresponde a

$$0,27\ \cancel{pC} \times \left(\frac{10^{-12}\ C}{\cancel{pC}}\right) = 2,7 \times 10^{-13}\ C$$

A chave para conversão entre unidades é escrever um fator de conversão, tal como 10^{-12} C/pC, realizar a multiplicação, cancelar as mesmas unidades que apareçam tanto no numerador como no denominador e mostrar que a resposta possui as unidades corretas. O número de elétrons em 0,27 pC é

$$(2{,}7 \times 10^{-13}\ \cancel{C}) \times \left(\frac{6{,}24 \times 10^{18}\ \text{elétrons}}{\cancel{C}}\right) = 1{,}68 \times 10^{6}\ \text{elétrons}$$

Cada molécula libera dois elétrons, logo o número de moléculas no pulso 1 é

$$(1{,}68 \times 10^{6}\ \cancel{\text{elétrons}}) \times \left(\frac{1\ \text{molécula}}{2\ \cancel{\text{elétrons}}}\right) = 8{,}4 \times 10^{5}\ \text{moléculas}$$

Teste a Você Mesmo Quantas moléculas de dopamina foram liberadas no pulso 4 do painel (*c*) da figura na abertura do capítulo, cuja carga total é de 0,13 pC? (**Resposta:** $4{,}1 \times 10^5$ moléculas)

Tabela 1-3 Prefixos

Prefixo	Símbolo	Fator
iota	Y	10^{24}
zeta	Z	10^{21}
exa	E	10^{18}
peta	P	10^{15}
tera	T	10^{12}
giga	G	10^{9}
mega	M	10^{6}
quilo	k	10^{3}
hecto	h	10^{2}
deca	da	10^{1}
deci	d	10^{-1}
centi	c	10^{-2}
mili	m	10^{-3}
micro	μ	10^{-6}
nano	n	10^{-9}
pico	p	10^{-12}
femto	f	10^{-15}
ato	a	10^{-18}
zepto	z	10^{-21}
iocto	y	10^{-24}

? *Pergunte a Você Mesmo*

1-A. **(a)** Quais são os nomes e os símbolos de cada um dos prefixos de 10^{-24} até 10^{24}? Que símbolos são escritos com letras maiúsculas?
(b) A Figura 1-2 relaciona a taxa metabólica (W = watts = J/s = energia por unidade de tempo) com a massa de organismos vivos. Estas propriedades variam por muitas **ordens de grandeza** (potências de 10). Os pontos dos dados no eixo horizontal (eixo x, também chamado de eixo das **abscissas**) cobrem uma faixa de 10^{-19} a 10^{7} g. Os pontos dos dados no eixo vertical (eixo y, também chamado de eixo das **ordenadas**) variam de 10^{-19} a 10^{4} W. Expresse 10^{-19} g, 10^{7} g e 10^{4} W com os prefixos da Tabela 1-3.

Em 1999, a espaçonave *Mars Climate Orbiter*, orçada em US$125 milhões, foi perdida quando entrou na atmosfera marciana 100 km mais baixo do que o planejado. *Este erro de navegação poderia ter sido evitado se as unidades de medida tivessem sido corretamente identificadas.* Os engenheiros na fábrica que construiu a espaçonave calcularam o impulso em unidades inglesas, libra-força. Os engenheiros do Jet Propulsion Laboratory acreditaram que estavam recebendo esta informação em unidades métricas, newtons. Ninguém percebeu o erro.

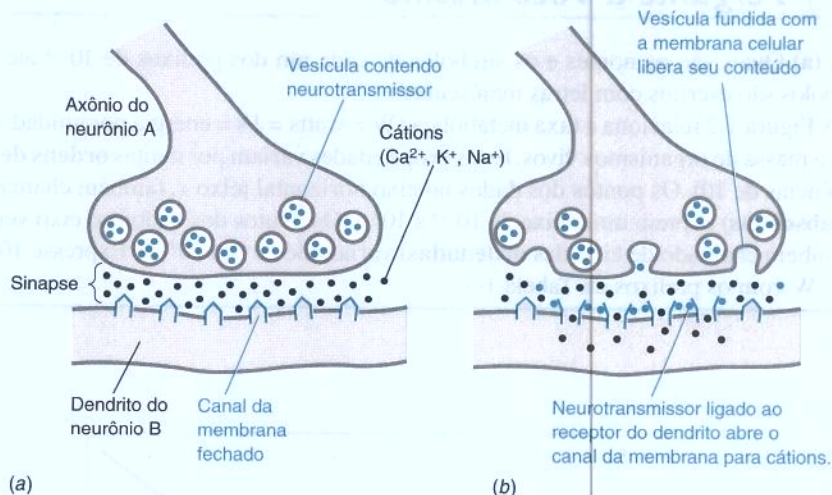
JPL/NASA

Figura 1-2 Uma *lei de escala*. Taxas metabólicas de organismos vivos são aproximadamente proporcionais à massa (m) do organismo elevada ao expoente ¾: taxa metabólica (em watts) ≈ $k\,m^{3/4}$, onde k é uma constante e "≈" significa "aproximadamente igual a". Esta relação é chamada de "lei de escala" porque ela descreve como uma propriedade do organismo é escalonada com a massa ou o tamanho. Acredita-se que a evolução dos organismos no sentido de um estado no qual a minimização da energia é usada para distribuir moléculas e informação no organismo seria a razão para a existência das leis de escala. [De G. B. West e J. H. Brown, *Physics Today*, setembro 2004, p. 36. Ver também G. B. West, W. H. Woodruff e J. H. Brown, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2002**, *99*, 2473.]

Boxe 1-1 Exocitose de Neurotransmissores

Os impulsos nervosos são transmitidos do *axônio* de uma célula nervosa (um neurônio) para o dendrito de um neurônio vizinho através de uma junção chamada de *sinapse*. Uma mudança de potencial químico no interior do axônio causa a fusão de pequenos reservatórios de moléculas neurotransmissoras presentes no interior do axioma do neurônio, chamados *vesículas*, com zonas ativas específicas, localizadas na membrana externa da célula. Esse processo, chamado *exocitose*, acarreta a liberação de moléculas neurotransmissoras armazenadas nas vesículas. Quando as moléculas neurotransmissoras se ligam a receptores nos dendritos de um neurônio vizinho são abertos canais permitindo que cátions atravessem a membrana do dendrito. A difusão dos cátions para o interior do dendrito muda o potencial elétrico do dendrito, fazendo com que o impulso nervoso seja transmitido para o segundo neurônio.

A liberação do neurotransmissor dopamina de uma única zona ativa na superfície da célula pode ser monitorada posicionando-se um nanoeletrodo próximo à célula, como mostrado na abertura deste capítulo. Quando estimuladas pela injeção de íons K^+ nas proximidades da célula, as vesículas liberam dopamina pelo processo de exocitose. Cada molécula de dopamina que se difunde até o nanoeletrodo cede dois elétrons ao mesmo. O painel (*c*), mostrado no início do capítulo, apresenta quatro pulsos medidos por um período de 1 minuto nas proximidades de uma região ativa. Cada pulso dura aproximadamente 10 milissegundos e apresenta um pico de corrente de cerca de 10-30 picoampères. O número de elétrons num pulso nos permite calcular quantas moléculas de dopamina foram liberadas de uma única vesícula.

Ação dos neurotransmissores na sinapse. (*a*) Antes da liberação de neurotransmissores (*b*) Neurotransmissores são liberados por *exocitose* quando as vesículas se fundem com a membrana externa da célula nervosa. Somente certas regiões ativas da membrana externa são capazes de executar a exocitose. (Moléculas podem ser inseridas no interior das células pelo processo inverso, chamado de *endocitose*.)

1-2 Conversão entre Unidades

Uma *caloria* (cal) é a energia necessária para aquecer um grama de água de 14,5°C até 15,5°C.
1000 *joules* elevarão a temperatura de um copo de água de aproximadamente 1°C.
1 cal = 4,184 J
1 libra (massa) ≈ 0,453 6 kg
1 milha ≈ 1,609 km

Embora o SI seja o sistema de medida internacionalmente aceito em ciência, outras unidades são encontradas. A Tabela 1-4 apresenta alguns fatores de conversão. Por exemplo, a caloria (cal) e a Caloria (com C maiúsculo, significando 1000 calorias, ou 1 kcal) não são unidades de energia do SI, porém são unidades de energia normalmente utilizadas. De acordo com a Tabela 1-4, 1 cal é exatamente igual a 4,184 J (joules).

Necessitamos de aproximadamente 46 Calorias por hora (h) por 100 libras (lb) de massa corpórea para manter as funções básicas necessárias para a vida, como, por exemplo, respirar, bombear o sangue e manter a temperatura do corpo. Esta quantidade mínima de energia necessária para uma pessoa consciente em repouso é chamada de *metabolismo basal*. Uma pessoa que caminha na velocidade de 2 milhas por hora, num trajeto regular, requer aproximadamente 45 Calorias por hora por 100 libras de massa corpórea, além do metabolismo basal. A mesma pessoa nadando a 2 milhas por hora consome 360 Calorias por hora por 100 libras, além do metabolismo basal.

Tabela 1-4 Fatores de conversão

Grandeza	Unidade	Símbolo	Equivalente no SI[a]
Volume	litro	L	$*10^{-3}$ m^3
	mililitro	mL	$*10^{-6}$ m^3
Comprimento	angstrom	Å	$*10^{-10}$ m
	polegada	in (ou pol.)	*0,025 4 m
Massa	libra	lb	*0,453 592 37 kg
	tonelada métrica (ou tonelada)	t	*1 000 kg
Força	dina (ou d)	dina	$*10^{-5}$ N
Pressão	atmosfera	atm	*101.325 Pa
	atmosfera	atm	*1.013 25 bar
	bar	bar	$*10^5$ Pa
	torr	mm Hg	133,322 Pa
	libra/in^2	psi	6 894,76 Pa
Energia	erg	erg	$*10^{-7}$ J
	elétron-volt	eV	1,602 176 487 $\times$ 10^{-19} J
	caloria, termoquímica	cal	*4,184 J
	Caloria (com C maiúsculo)	Cal	*1000 cal = 4,184 kJ
	unidade térmica britânica	Btu	1 055,06 J
Potência	cavalo-vapor		745,700 W
Temperatura	grau Celsius	°C	*K – 273,15
	grau Fahrenheit	°F	*1,8 (K – 273,15) + 32

a. Um asterisco (*) indica que a conversão é exata (por definição).

Exemplo Conversões de Unidade

Expresse a taxa de energia consumida por uma mulher caminhando (46 + 45 = 91 Calorias por hora por 100 libras de massa corpórea) em quilojoules por hora por quilograma de massa corpórea.

SOLUÇÃO Vamos converter cada unidade separadamente. Inicialmente, observamos que 91 Calorias equivalem a 91 kcal. A Tabela 1-4 estabelece que 1 cal = 4,184 J, ou seja, 1 kcal = 4,184 kJ, assim

$$91\ \cancel{\text{kcal}} \times \frac{4{,}184\ \text{kJ}}{1\ \cancel{\text{kcal}}} = 381\ \text{kJ}$$

A Tabela 1-4 também mostra que 1 lb corresponde a 0,453 6 kg, então 100 lb = 45,36 kg. A taxa de consumo de energia é, portanto,

$$\frac{91\ \text{kcal/h}}{100\ \text{lb}} = \frac{381\ \text{kJ/h}}{45{,}36\ \text{kg}} = 8{,}4\ \frac{\text{kJ/h}}{\text{kg}}$$

Poderíamos escrever os cálculos acima de uma só vez fazendo o cancelamento adequado das unidades:

$$\text{taxa} = \frac{91\ \cancel{\text{kcal}}/\text{h}}{100\ \cancel{\text{lb}}} \times \frac{4{,}184\ \text{kJ}}{1\ \cancel{\text{kcal}}} \times \frac{1\ \cancel{\text{lb}}}{0{,}453\ 6\ \text{kg}} = 8{,}4\ \frac{\text{kJ/h}}{\text{kg}}$$

Teste a Você Mesmo Uma pessoa nadando a 2 milhas por hora consome 360 + 46 Calorias por hora por 100 libras de massa corpórea. Expresse a energia consumida em kJ/h por kg de massa corpórea. (**Resposta:** 37 kJ/h por kg)

Não se preocupe com o número de algarismos significativos dos problemas deste capítulo. Abordaremos algarismos significativos no Capítulo 3.

1 W = 1 J/s

A unidade complexa joules por hora por quilograma (J/h/kg) é equivalente à expressão $\frac{J}{h \cdot kg}$.

Exemplo **Potência Medida em Watts (Energia por Segundo)**

Um watt é igual a 1 joule por segundo. A mulher no exemplo anterior gasta 8,4 quilojoules por hora por quilograma de massa corpórea enquanto caminha. **(a)** Quantos watts por quilograma de massa corpórea ela utiliza? **(b)** Se a massa da mulher do exemplo for 50 kg, quantos watts ela gasta?

SOLUÇÃO (a) Ela gasta $8,4 \times 10^3$ J por h por kg. Podemos escrever as unidades como J/h/kg, que é equivalente a escrever J/(h×kg). Como uma hora contém 60 s/~~min~~ × 60 ~~min~~/h = 3600 s, a potência necessária é

$$8,4 \times 10^3 \frac{J}{h \cdot kg} \times \frac{3600\ s}{1\ h}$$

Epa! As unidades não se cancelaram. O fator de conversão deve ser invertido para ser utilizado corretamente.

$$8,4 \times 10^3 \frac{J}{\cancel{h} \cdot kg} \times \frac{1\ \cancel{h}}{3600\ s} = 2,33 \frac{J}{s \cdot kg} = 2,33 \frac{J/s}{kg} = 2,33 \frac{W}{kg}$$

(b) Nossa intrépida caminhante possui uma massa de 50 kg. Portanto, a potência de que ela necessita é

$$2,33 \frac{W}{\cancel{kg}} \times 50\ \cancel{kg} = 116\ W$$

 Teste a Você Mesmo Utilizando o fator de conversão da Tabela 1-4, expresse o gasto de energia da mulher do exemplo anteriror em cavalo-vapor. (**Resposta:** 0,156 cavalo-vapor)

Pergunte a Você Mesmo

1-B. Uma mulher pesando 120 libras gasta $2,2 \times 10^3$ kcal/dia trabalhando num escritório, enquanto para escalar uma montanha ela necessita de $3,4 \times 10^3$ kcal/dia.
(a) Quantos joules por dia gasta a mulher em cada uma das atividades?
(b) Quantos segundos há em 1 dia?
(c) Quantos joules por segundo (= watts) a mulher gasta em cada uma das atividades?
(d) O que consome mais potência (watts): a mulher trabalhando no escritório ou uma lâmpada elétrica de 100 W?

1-3 Unidades de Concentração

A espécie em menor quantidade em uma solução é chamada de **soluto**, e a espécie em maior quantidade é chamada de **solvente**. Neste livro a maioria das discussões se referem a soluções *aquosas*, em que o solvente é a água. A **concentração** informa a quantidade de soluto contida em um determinado volume ou em uma determinada massa de solução ou de solvente.

$$\text{Molaridade (M)} = \frac{\text{número de mols do soluto}}{\text{litros de solução}}$$

O nome litro é uma homenagem ao francês Claude Litre (1716 – 1778), que deu o nome de Millicent à sua filha. Pode-se imaginar que seus amigos a chamavam de Millie Litre.

O "dia do Mol" é comemorado às 6:02 horas da manhã do dia 23 de outubro em muitas escolas americanas.

Molaridade e Molalidade

Molaridade (M) é o número de mols de uma substância por litro de solução. Um **mol** é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ mol^{-1}) de átomos, moléculas ou íons ($6,022 \times 10^{23}$ mol^{-1}). Um **litro** (L) é o volume de um cubo com 10 cm de aresta. Uma vez que 10 cm = 0,1 m, então 1 L = $(0,1\ m)^3 = (10^{-1}\ m)^3 = 10^{-3}\ m^3$. Na Figura 1-3 as concentrações das espécies químicas encontradas nos oceanos são expressas em micromols por litro (10^{-6} mol/L = μM) e nanomols por litro (10^{-9} mol/L = nM). A molaridade de uma espécie química é geralmente representada pela espécie entre colchetes, como em [Cl^-].

Figura 1-3 Perfis de concentração de íons silicato e zinco dissolvidos nos Oceanos Atlântico Norte e Pacífico Norte. A água do mar é *heterogênea*: amostras coletadas a 200 e 1000 metros de profundidade não apresentam a mesma concentração de cada uma das espécies químicas presentes. Organismos vivos encontrados nas imediações da superfície do oceano reduzem a concentração de silicato e zinco na água do mar. [Dados extraídos de K. S. Johnson, K. H. Coale e H. W. Jannasch, *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 1065A.]

A **massa atômica** de um elemento é a massa, em gramas, contida em um número de Avogadro de átomos deste elemento. A **massa molecular** de um composto é a soma das massas atômicas dos átomos da molécula. É a massa, em gramas, do número de Avogadro de moléculas.

Exemplo Molaridade de Sais no Mar

(a) A água do mar contém, normalmente, 2,7 g de sal (cloreto de sódio, NaCl) por decilitro (= dL = 0,1 L). Qual é a molaridade do NaCl no oceano? **(b)** O oceano possui uma concentração típica de $MgCl_2$ de 0,054 M. Quantos gramas de $MgCl_2$ estão presentes em 25 mL de água do mar?

SOLUÇÃO **(a)** A massa molecular do NaCl é 22,99 g/mol (Na) + 35,45 g/mol (Cl) = 58,44 g/mol. O número de mols de sal em 2,7 g é

As massas atômicas são apresentadas na tabela periódica na contracapa deste livro.

$$\text{número de mols de NaCl} = \frac{(2{,}7\ \cancel{g})}{\left(58{,}44\ \dfrac{\cancel{g}}{\text{mol}}\right)} = 0{,}046\ \text{mol}$$

assim, a molaridade é

$$[\text{NaCl}] = \frac{\text{número de mols de NaCl}}{\text{L de água do mar}} = \frac{0{,}046\ \text{mol}}{0{,}1\ \text{L}} = 0{,}46\ \text{M}$$

(b) A massa molecular do $MgCl_2$ é 24,30 g/mol (Mg) + 2 × 35,45 g/mol (Cl) = 95,20 g/mol, de modo que a massa, em grama, em 25 mL é

$$\text{gramas de MgCl}_2 = 0{,}054\ \frac{\cancel{\text{mol}}}{\cancel{\text{L}}} \times 95{,}20\ \frac{\text{g}}{\cancel{\text{mol}}} \times (25 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{L}}) = 0{,}13\ \text{g}$$

Teste a Você Mesmo O íon sulfato (SO_4^{2-}) possui uma concentração típica na água do mar de 0,038 M. Determine a concentração de sulfato em gramas por 100 mL. (**Resposta:** 0,37 g/mL)

Um *eletrólito* dissocia-se em íons em solução aquosa. O cloreto de magnésio é um **eletrólito forte**, o que significa que ele estará majoritariamente dissociado em seus íons na maioria das soluções. Na água do mar, aproximadamente 89% do magnésio estão presentes na forma de íons Mg^{2+} e 11% se encontram na forma do *íon complexo* $MgCl^+$. A concentração de moléculas de $MgCl_2$ na água do mar é aproximadamente igual a zero. Às vezes a molaridade de um eletrólito forte é chamada de **concentração formal** (F) para ressaltar que a substância se encontra realmente convertida em outras espécies em solução. Quando normalmente, e imprecisamente, dizemos que a "concentração" de $MgCl_2$ é 0,054 M na água do mar, estamos dizendo, na verdade, que sua concentração formal é 0,054 F. A "massa molecular" de um

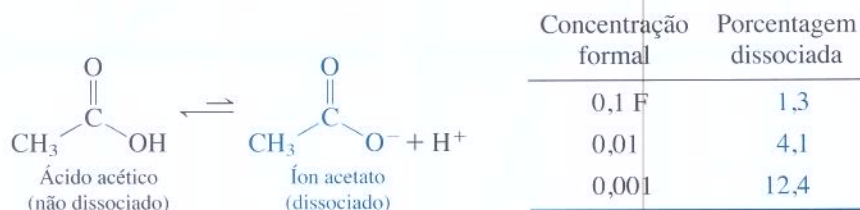
Eletrólito forte: quase totalmente dissociado em íons em solução
Eletrólito fraco: parcialmente dissociado em íons em solução

eletrólito forte é chamada de **massa fórmula** (que é abreviada como MF), porque ela é a soma das massas atômicas dos átomos numa fórmula, mesmo que haja muito poucas moléculas com essa fórmula.

Um **eletrólito fraco**, como o ácido acético, CH_3CO_2H, encontra-se parcialmente dissociado em seus íons em solução:

$$CH_3C(=O)OH \rightleftharpoons CH_3C(=O)O^- + H^+$$

Ácido acético (não dissociado) — Íon acetato (dissociado)

Concentração formal	Porcentagem dissociada
0,1 F	1,3
0,01	4,1
0,001	12,4

Uma solução preparada dissolvendo-se 0,010 00 mol de ácido acético em 1,000 L tem uma concentração formal igual a 0,010 00 F. A molaridade real de CH_3CO_2H é igual a 0,009 59 M, pois 4,1% das moléculas do ácido estarão dissociadas na forma de $CH_3CO_2^-$, enquanto 95,9% permanecem como CH_3CO_2H. Apesar desse fato, costumamos dizer que a solução é 0,010 00 M de ácido acético tendo em mente que uma parte das moléculas do ácido se encontra dissociada.

Abreviaturas que causam confusão: mol = mols

$$M = \text{molaridade} = \frac{\text{número de mols do soluto}}{\text{L de solução}}$$

$$m = \text{molalidade} = \frac{\text{número de mols do soluto}}{\text{kg do solvente}}$$

Molalidade (m) é a concentração expressa em número de mols de um soluto por quilograma de solvente (não é de solução). As massas de soluto e solvente não variam com a temperatura, considerando-se que não ocorra evaporação de nenhum dos componentes da solução. Portanto, a molalidade de uma solução não muda quando ocorre variação da temperatura. Diferentemente, a molaridade varia com a temperatura porque o volume de uma solução normalmente aumenta quando ela é aquecida.

Composição Percentual

A porcentagem de um componente em uma mistura ou em uma solução é usualmente expressa como uma **porcentagem ponderal** (porcentagem em massa, %p/p)

Definição de porcentagem ponderal:

$$\text{porcentagem ponderal} = \frac{\text{massa do soluto}}{\text{massa total da solução ou da mistura}} \times 100 \quad (1\text{-}1)$$

O etanol (CH_3CH_2OH) é em geral encontrado comercialmente como uma solução 95%p/p; ele tem 95 g de etanol por 100 g de solução total. O restante é água. Outra forma comum de expressar a composição é a **porcentagem em volume** (%v/v):

Definição de porcentagem ponderal:

$$\text{Porcentagem em volume} = \frac{\text{volume de soluto}}{\text{volume total da solução}} \times 100 \quad (1\text{-}2)$$

Embora "%p/p" e "%v/v" devam sempre ser escritos para evitar ambiguidade, quando encontramos apenas o símbolo "%" subentende-se que significa %p/p.

$$\textit{massa específica} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{g}{mL}$$

Uma grandeza adimensional intimamente relacionada é

$$\textit{densidade} = \frac{\text{massa específica de uma substância}}{\text{massa específica da água a 4°C}}$$

Como a massa específica da água a 4°C é muito próxima de 1 g/mL, a densidade é muito próxima da massa específica.

Exemplo **Convertendo a Porcentagem Ponderal em Molaridade**

Determine a molaridade de HCl de um frasco de reagente que possui a identificação "37,0 %p/p, massa específica = 1,188 g/mL." A **massa específica** de uma substância é a massa por unidade de volume.

SOLUÇÃO Precisamos determinar o número de mols de HCl por litro de solução. Para encontrar o número de mols de HCl, necessitamos determinar a massa de HCl. A massa de HCl em 1 L é 37,0% da massa de 1 L de solução. A massa de 1 L de solução é $(1188\ g/\cancel{mL})(1000\ \cancel{mL}/L) = 1188\ g/L$. A massa de HCl em 1 L é

$$\text{HCl}\left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right) = 1188\,\frac{\cancel{\text{g de solução}}}{\text{L}} \times 0{,}370\,\frac{\text{g de HCl}}{\cancel{\text{g de solução}}} = 439{,}6\,\frac{\text{g de HCl}}{\text{L}}$$

Isto é o que 37,0% p/p significa

A massa molecular do HCl é 36,46 g/mol, de modo que a molaridade é

$$\text{molaridade} = \frac{\text{mol de HCl}}{\text{L de solução}} = \frac{439{,}6\ \cancel{\text{g de HCl}}/\text{L}}{36{,}46\ \cancel{\text{g de HCl}}/\text{mol}} = 12{,}1\,\frac{\text{mol}}{\text{L}} = 12{,}1\ \text{M}$$

Teste a Você Mesmo Ácido fosfórico (H_3PO_4, MF = massa fórmula = 97,99 g/mol) é vendido usualmente como uma solução aquosa 85,5 %p/p com massa específica de 1,69 g de solução/mL. Determine a molaridade do H_3PO_4. (**Resposta:** veja o valor da molaridade do H_3PO_4 a 85,5 %p/p na tabela impressa na contracapa deste livro.)

Partes por Milhão e Partes por Bilhão

Concentrações de componentes–traço de uma amostra podem ser expressas como **partes por milhão** (ppm) ou **partes por bilhão** (ppb), termos que significam gramas de substância por milhão ou bilhão de gramas de solução total ou de mistura total, respectivamente.

Uma analogia familiar é a porcentagem, que significa *partes por cem*: partes por cem $= \dfrac{\text{massa de substância}}{\text{massa de amostra}} \times 100$

Definição de partes por milhão:

$$\text{ppm} = \frac{\text{massa de substância}}{\text{massa de amostra}} \times 10^6 \qquad (1\text{-}3)$$

Definição de partes por bilhão:

$$\text{ppb} = \frac{\text{massa de substância}}{\text{massa de amostra}} \times 10^9 \qquad (1\text{-}4)$$

Pergunta Qual seria a definição de partes por trilhão?

As massas devem ser expressas na mesma unidade no numerador e no denominador das equações mostradas antes.

A massa específica das soluções aquosas diluídas é próxima de 1,00 g/mL; assim, *frequentemente igualamos 1 g de água a 1 mL de água*, embora essa equivalência seja apenas uma aproximação. Portanto, seguindo-se esta aproximação para soluções aquosas diluídas, temos que 1 ppm corresponde a aproximadamente 1 μg/mL (= 1 mg/L) e 1 ppb é aproximadamente igual a 1 ng/mL (= 1 μg/L).

1 ppm ≈ 1 μg/mL
1 ppb ≈ 1 ng/mL
O símbolo ≈ significa "aproximadamente igual a".

Exemplo **Conversão de Partes por Bilhão em Molaridade**

Hidrocarbonetos são compostos contendo apenas carbono e hidrogênio. Os vegetais sintetizam hidrocarbonetos como componentes de membranas celulares e vesículas. A rota biossintética resulta principalmente em compostos com número ímpar de átomos de carbono. A Figura 1-4 apresenta as concentrações de hidrocarbonetos lavados do ar pela chuva no

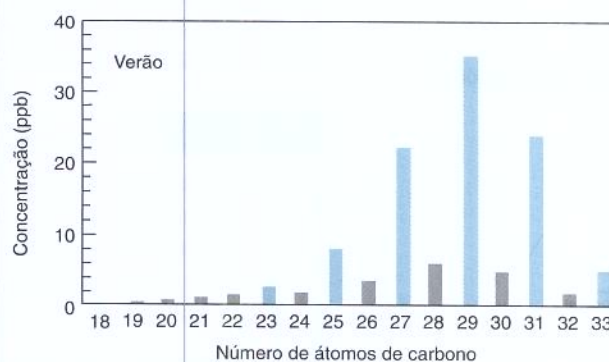
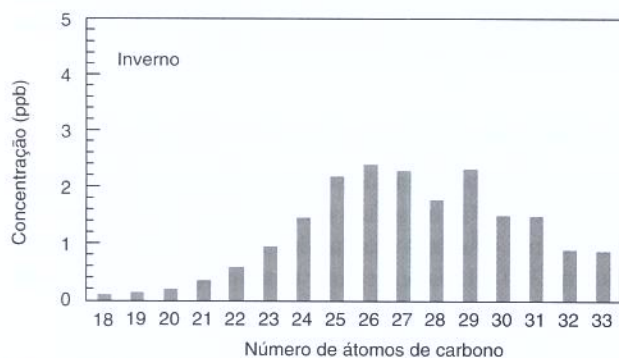



Figura 1-4 As concentrações de alcanos (hidrocarbonetos com a fórmula C_nH_{2n+2}) encontradas na água da chuva em Hannover, Alemanha, no inverno e no verão de 1989 são medidas em partes por bilhão (= μg de hidrocarboneto/L de água da chuva). As concentrações são mais elevadas no verão e compostos com número ímpar de átomos de carbono (barras mais claras) são predominantes. As plantas produzem preponderantemente hidrocarbonetos com número ímpar de átomos de carbono. [K. Levsen, S. Behnert e H. D. Winkeler, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1991**, *340*, 665.]

inverno e no verão. A preponderância de hidrocarbonetos com número de carbono ímpar no verão sugere que a fonte principal são as plantas. A distribuição mais uniforme de hidrocarbonetos com números de átomos de carbono pares e ímpares no inverno sugere uma origem nas ações humanas. A concentração de $C_{29}H_{60}$ na água da chuva no verão é de 34 ppb. Encontre a molaridade deste composto em nanomols por litro (nM).

SOLUÇÃO Uma concentração de 34 ppb significa 34×10^{-9} g (= 34 ng) de $C_{29}H_{60}$ por grama de água da chuva, que nos permite igualar a 34 ng/mL. Para encontrar a concentração em mols por litro, primeiro calculamos em gramas por litro:

$$34 \times 10^{-9} \frac{\text{g}}{\cancel{\text{mL}}} \times \frac{1000\ \cancel{\text{mL}}}{\text{L}} = 34 \times 10^{-6} \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Como a massa molecular do $C_{29}H_{60}$ é igual a 408,8 g/mol, a molaridade é

$$\text{molaridade do } C_{29}H_{60} \text{ na água da chuva} = \frac{34 \times 10^{-6}\ \text{g/L}}{408{,}8\ \text{g/mol}} = 8{,}3 \times 10^{-8}\ \text{M}$$

$$= 83 \times 10^{-9}\ \text{M} = 83\ \text{nM}$$

Teste a Você Mesmo A molaridade do $C_{29}H_{60}$ na água da chuva no inverno é 5,6 nM. Determine a concentração em ppb. (**Resposta:** 2,3 ppb)

Figura 1-5 Concentração de radicais RO_x altamente reativos (partes por trilhão em volume = pL/L) medida ao ar livre na Universidade de Denver. RO_x se refere às concentrações combinadas de HO (radical hidroxila), HO_2 (radical hidroperóxido), RO (radical alcoxi, onde R é qualquer grupo orgânico) e RO_2 (radical alquilperóxido). Estas espécies são criadas principalmente por reações fotoquímicas geradas pela radiação solar. Os picos de concentração são observados por volta das 2:00 horas da tarde em todos os dias e caem para praticamente zero durante a noite. [J. Hu e D. H. Stedman, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 3384.]

Com relação aos gases, ppm geralmente indica volume em vez de massa. Por exemplo, 8 ppm de monóxido de carbono no ar significam 8 μL de CO por litro de ar. Para evitar confusão escrevemos sempre a unidade. A Figura 1-5 mostra a concentração de gás medida em *partes por trilhão* em volume (picolitros por litro).

Pergunte a Você Mesmo

1-C. A massa específica de uma solução aquosa de ácido perclórico 70,5 %p/p é 1,67 g/mL. Observe que massa se refere à massa de *solução* (= g $HClO_4$ + g H_2O).
(**a**) Quantos gramas de solução há em 1,00 L?
(**b**) Quantos gramas de $HClO_4$ há em 1,00 L?
(**c**) Quantos mols de $HClO_4$ há em 1,00 L? Este é o valor da molaridade da solução.

1-4 Preparo de Soluções

Para preparar uma solução com uma molaridade desejada pesamos a massa correta do reagente puro, dissolvemos esta massa no solvente em um *balão volumétrico* (Figura 1-6), diluímos com mais solvente até o volume final desejado e misturamos bem, invertendo o balão várias vezes. Uma descrição mais completa do procedimento é dada na Seção 2-5.

Figura 1-6 Um *balão volumétrico* contém um volume exato quando o nível do líquido é ajustado até o meio da marca existente no colo fino do balão.

Exemplo **Preparação de uma Solução com uma Molaridade Desejada**

O sulfato de cobre (II) é normalmente vendido na forma de seu pentaidrato, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, que tem 5 mols de H_2O para cada mol de $CuSO_4$ no sólido cristalino. A massa formal do $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (= $CuSO_9H_{10}$) é 249,69 g/mol. Quantos gramas de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ devem ser dissolvidos em um balão volumétrico de 250 mL para preparar uma solução contendo 8,00 mM de Cu^{2+}?

SOLUÇÃO Uma solução 8,00 mM contém $8{,}00 \times 10^{-3}$ mol/L. Como 250 mL são 0,250 L, precisamos de

$$8{,}00 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\cancel{\text{L}}} \times 0{,}250\ \cancel{\text{L}} = 2{,}00 \times 10^{-3}\ \text{mol de } CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

A massa necessária de reagente é

$$(2{,}00 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{mol}})\left(249{,}69\ \frac{\text{g}}{\cancel{\text{mol}}}\right) = 0{,}499\ \text{g}$$

O procedimento consiste em pesar 0,499 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ sólido e transferir para um balão volumétrico de 250 mL, adicionar cerca de 200 mL de água destilada e agitar até dissolver o reagente. A seguir, diluir com água destilada até atingir a marca de 250 mL e inverter o balão fechado várias vezes para garantir a mistura completa. Esta solução contém 8,00 mM de Cu^{2+}.

Teste a Você Mesmo O ânion $EDTA^{4-}$ se liga fortemente a metais com carga ≥ 2. Quantos gramas do reagente $Na_2H_2(EDTA) \cdot 2H_2O$ (MF 372,24 g/mol) devem ser dissolvidos em 0,500 L para obter-se uma solução 20,0 mM de EDTA? Qual será a molaridade do Na^+ nesta solução? (**Resposta:** 3,72 g, 40,0 mM)

Soluções diluídas podem ser preparadas a partir de soluções concentradas. De maneira geral, um volume ou massa desejada da solução concentrada é transferida para um balão volumétrico e diluída com o solvente para o volume final desejado. O número de mols de reagente em V litros contendo M mols por litro é o produto $\text{M} \times V = (\text{mol}/\cancel{\text{L}})(\cancel{\text{L}}) = \text{mol}$. Quando uma solução é diluída de uma alta concentração para uma baixa concentração, o número de mols presentes do soluto permanece inalterado. Portanto, igualamos o número de mols do soluto nas soluções concentrada (conc) e diluída (dil):

Fórmula de diluição:

$$\text{M}_{\text{conc}} \cdot V_{\text{conc}} = \text{M}_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}} \qquad (1\text{-}5)$$

Número de mols existentes na solução concentrada — Número de mols existentes na solução diluída

Exemplo — Preparo de uma Solução de HCl 0,1 M

A molaridade do HCl "concentrado" que é vendido para ser usado em laboratório é ~12,1 M. Quantos mililitros deste reagente devem ser diluídos para se preparar 1,00 L de HCl 0,100 M?

O símbolo ~ deve ser lido como "aproximadamente".

SOLUÇÃO O volume procurado da solução concentrada é encontrado utilizando-se a Equação 1-5:

$$\text{M}_{\text{conc}} \cdot V_{\text{conc}} = \text{M}_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}$$
$$(12{,}1\ \text{M}) \cdot (x\ \text{mL}) = (0{,}100\ \text{M}) \cdot (1000\ \text{mL}) \Rightarrow x = 8{,}26\ \text{mL}$$

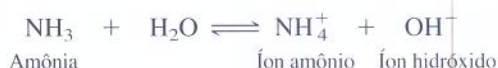
O símbolo ⇒ deve ser lido como "implica que".

Está tudo certo para expressar ambos os volumes em mL ou ambos em L. O importante é que se utilizem as mesmas unidades para o volume em ambos os lados da equação, de forma que as unidades se cancelem. Para preparar o HCl 0,100 M colocamos 8,26 mL de HCl concentrado em um balão volumétrico de 1 L e adicionamos ~900 mL de água. Após agitar a mistura, diluímos com água até a marca de 1 L e invertemos o frasco várias vezes para garantir a completa mistura.

Teste a Você Mesmo Ácido nítrico concentrado tem uma molaridade de ~15,8 M. Quantos mililitros devem ser usados para preparar 1,00 L de HNO_3 1,00 M? (**Resposta:** veja a contracapa do livro. Sua resposta será ligeiramente diferente do número impresso devido aos erros de arredondamento.)

Exemplo — Um Cálculo mais Complicado de Diluição

Uma solução de amônia em água é chamada de "hidróxido de amônio" devido ao equilíbrio

$$\underset{\text{Amônia}}{NH_3} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Íon amônio}}{NH_4^+} + \underset{\text{Íon hidróxido}}{OH^-}$$

A massa específica do hidróxido de amônio concentrado, que contém 28,0%p/p de NH_3, é 0,899 g/mL. Que volume deste reagente deve ser diluído para preparar 500,0 mL de uma solução de NH_3 0,250 M?

SOLUÇÃO Para usar a Equação 1-5 devemos saber a molaridade do reagente concentrado. A massa específica indica que o reagente contém 0,899 g de solução por mililitro de solução. A porcentagem ponderal indica que o reagente possui 0,280 g de NH_3 por grama de solução. Para encontrar a molaridade do NH_3 no reagente concentrado, temos que saber o número de mols de NH_3 em 1 litro:

$$\text{gramas de } NH_3 \text{ por litro} = 899\,\frac{\cancel{\text{g de solução}}}{\text{L}} \times 0{,}280\,\frac{\text{g de } NH_3}{\cancel{\text{g de solução}}} = 252\,\frac{\text{g de } NH_3}{\text{L}}$$

$$\text{molaridade do } NH_3 = \frac{252\,\frac{\cancel{\text{g de } NH_3}}{\text{L}}}{17{,}03\,\frac{\cancel{\text{g de } NH_3}}{\text{mol de } NH_3}} = 14{,}8\,\frac{\text{mol de } NH_3}{\text{L}} = 14{,}8\text{ M}$$

Agora, utilizamos a Equação 1-5 para determinar o volume necessário da solução de NH_3 14,8 M para preparar 500 mL de NH_3 0,250 M:

$$M_{conc} \cdot V_{conc} = M_{dil} \cdot V_{dil}$$

$$14{,}8\,\frac{\text{mol}}{\text{L}} \times V_{conc} = 0{,}250\,\frac{\text{mol}}{\cancel{\text{L}}} \times 0{,}500\,\cancel{\text{L}}$$

$$\Rightarrow V_{conc} = 8{,}45 \times 10^{-3}\text{ L} = 8{,}45\text{ mL}$$

O procedimento correto é colocar 8,45 mL do reagente concentrado em um balão volumétrico de 500 mL, adicionar cerca de 400 mL de água e agitar para misturar. Então, diluir com água exatamente até a marca de 500 mL e inverter o balão fechado várias vezes para misturar bem.

Teste a Você Mesmo Que volume de solução de NH_3 28%p/p deve ser diluído para preparar 1,00 L de NH_3 1,00 M? (**Resposta:** veja a contracapa do livro.)

Exemplo Preparação de uma Concentração de Partes por Milhão

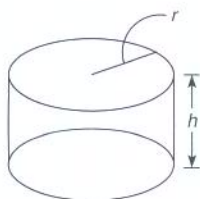
A água potável usualmente contém 1,6 ppm de fluoreto (F^-) para ajudar na prevenção de cárie dentária. Considere um reservatório com diâmetro de 450 m e 10 m de profundidade. (**a**) Quantos litros de solução de NaF 0,10 M devem ser adicionados para obter-se uma solução com 1,6 ppm de F^-? (**b**) Quantos gramas de NaF sólido poderiam ser usados no lugar da solução de NaF 0,10 M?

SOLUÇÃO (**a**) Se assumirmos que a massa específica da água no reservatório é aproximadamente 1,00 g/mL, então 1,6 ppm de F^- correspondem a $1{,}6 \times 10^{-6}$ g de F^-/mL ou

$$1{,}6 \times 10^{-6}\,\frac{\text{g F}^-}{\cancel{\text{mL}}} \times 1\,000\,\frac{\cancel{\text{mL}}}{\text{L}} = 1{,}6 \times 10^{-3}\,\frac{\text{g F}^-}{\text{L}}$$

A massa atômica do fluoreto é 19,00, logo a molaridade desejada do fluoreto do reservatório é

$$[F^-] \text{ desejada no reservatório} = \frac{1{,}6 \times 10^{-3}\,\frac{\cancel{\text{g F}^-}}{\text{L}}}{19{,}00\,\frac{\cancel{\text{g F}^-}}{\text{mol}}} = 8{,}42 \times 10^{-5}\text{ M}$$

O volume do reservatório é $\pi r^2 h$, onde r é o raio e h é a altura.

Volume do cilindro = área da base × altura = $\pi r^2 h$

$$\text{volume do reservatório} = \pi \times (225 \text{ m})^2 \times 10 \text{ m} = 1{,}59 \times 10^6 \text{ m}^3$$

Para usar a fórmula de diluição necessitamos expressar o volume em litros. A Tabela 1-4 informa que existem 1000 L em 1 metro cúbico. Portanto, o volume do reservatório em litros é

$$\text{volume do reservatório (L)} = 1{,}59 \times 10^6 \cancel{\text{m}^3} \times 1000 \frac{\text{L}}{\cancel{\text{m}^3}} = 1{,}59 \times 10^9 \text{ L}$$

Finalmente, podemos utilizar a fórmula de diluição 1-5:

$$\text{M}_{\text{conc}} \cdot V_{\text{conc}} = \text{M}_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}$$

$$0{,}10 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times V_{\text{conc}} = \left(8{,}42 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\cancel{\text{L}}}\right) \times (1{,}59 \times 10^9 \cancel{\text{L}})$$

$$\Rightarrow V_{\text{conc}} = 1{,}3 \times 10^6 \text{ L}$$

Necessitamos de 1,3 milhão de litros de solução de F^- 0,10 M. Observe que nosso cálculo admitiu que o volume do reservatório (considerado um cilindro) é igual a $1{,}59 \times 10^9$ L. Embora estejamos adicionando mais do que 10^6 L de reagente, esta quantidade é relativamente pequena em relação a 10^9 L. Portanto, a aproximação de que o volume do reservatório é igual a $1{,}59 \times 10^9$ L é bastante boa.

(**b**) O número de mols de F^- no reservatório é $(1{,}59 \times 10^9 \cancel{\text{L}}) \times (8{,}42 \times 10^{-5} \text{ mol}/\cancel{\text{L}}) = 1{,}34 \times 10^5$ mol de F^-. Como 1 mol de NaF fornece um mol de F^-, necessitamos de $(1{,}34 \times 10^5 \cancel{\text{mol NaF}}) \times (41{,}99 \text{ g NaF}/\cancel{\text{mol NaF}}) = 5{,}6 \times 10^6$ gramas de NaF.

Teste a Você Mesmo Se o diâmetro do reservatório for duplicado para 900 m, quantas toneladas de NaF deverão ser adicionadas para levar a concentração de F^- para 1,6 ppm? Uma tonelada tem 1000 kg. (**Resposta:** 22 toneladas)

Pergunte a Você Mesmo

1-D. Uma solução aquosa de HBr 48,0 %p/p possui massa específica de 1,50 g/mL.
(**a**) Quantos gramas de solução há em 1,00 L?
(**b**) Quantos gramas de HBr há em 1,00 L?
(**c**) Qual é a molaridade do HBr?
(**d**) Que quantidade de solução é necessária para preparar 0,250 mL de HBr 0,160 M?

1-5 A Constante de Equilíbrio

Equilíbrio descreve o estado que o sistema irá atingir "se você esperar o tempo suficiente". A maioria das reações de interesse em química analítica atinge o equilíbrio em intervalos de tempo que variam de frações de segundo a vários minutos.

Se os reagentes A e B são convertidos nos produtos C e D com a estequiometria

$$a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D} \qquad (1\text{-}6)$$

escrevemos a **constante de equilíbrio**, K, na forma

Constante de equilíbrio:
$$K = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b} \qquad (1\text{-}7)$$

onde as letras minúsculas sobrescritas são os coeficientes estequiométricos e cada letra maiúscula representa uma espécie química. O símbolo [A] representa a concentração da espécie.

No equilíbrio, as velocidades da reação direta

$$a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$$

e da reação inversa

$$c\text{C} + d\text{D} \longrightarrow a\text{A} + b\text{B}$$

são iguais.

A constante de equilíbrio é expressa mais corretamente como uma razão de *atividades*, em vez de concentrações. Veja a Seção 12-2.

A Equação 1-7, também chamda de *lei de ação das massas*, foi formulada pelos cientistas noruegueses C. M. Guldenberg e P. Waage e publicada em 1864. A dedução feita por eles foi baseada na ideia de que, no equilíbrio, as velocidades da reação no sentido direto e inverso deveriam ser iguais.

A relativa ao seu estado-padrão (definido adiante). Dizemos que uma reação é favorecida quando $K > 1$.

Na dedução da constante de equilíbrio cada grandeza na Equação 1-7 é expressa como a razão entre a concentração de uma espécie e a sua concentração no estado-padrão. Para solutos, o estado-padrão é 1 M. Para gases, o estado-padrão é 1 bar, que é muito próximo de 1 atmosfera (Tabela 1-4). Para sólidos e líquidos, o estado-padrão é o sólido ou o líquido puro. Subentende-se (embora raramente se escreva) que o termo [A] na Equação 1-7 representa realmente [A]/(1 M), se A for um soluto. Se D for um gás, [D] representa realmente (pressão de D em bar)/(1 bar). Para enfatizar que [D] significa a pressão de D, usualmente escrevemos P_D no lugar de [D]. Se C fosse um líquido ou sólido puro, a razão [C]/(concentração de C no seu estado-padrão) seria igual à unidade (1), pois o estado-padrão é o sólido ou o líquido puro. Se [C] for um solvente, a concentração é tão próxima à do líquido C puro que o valor de [C] é essencialmente 1. Cada termo da Equação 1-7 é adimensional, pois cada um é uma razão na qual as unidades se cancelam; portanto, todas as constantes de equilíbrio são adimensionais.

1 bar = 10^5 Pa ≈ 0,987 atm

Uma lição a ser aprendida é: ao calcularmos constantes de equilíbrio,

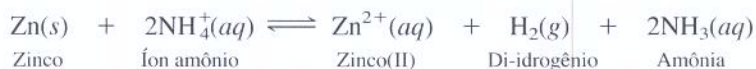
1. As concentrações dos solutos devem ser expressas em número de mols por litro.
2. As concentrações dos gases devem ser expressas em bar.
3. As concentrações dos sólidos puros, dos líquidos puros e dos solventes são omitidas porque elas são iguais à unidade.

As constantes de equilíbrio são adimensionais, mas na especificação das concentrações devemos usar unidades de molaridade (M) para solutos e bar para gases.

Essas convenções são arbitrárias, mas devem ser utilizadas para que os resultados obtidos sejam consistentes com os valores tabelados de constantes de equilíbrio e de potenciais-padrão de redução.

Exemplo **Escrevendo uma Constante de Equilíbrio**

Escreva a constante de equilíbrio para a reação

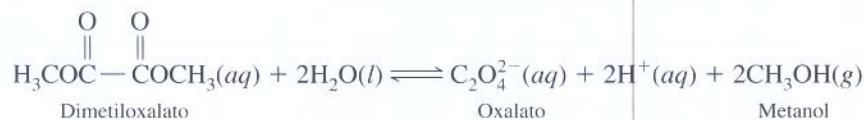
$$\underset{\text{Zinco}}{Zn(s)} + \underset{\text{Íon amônio}}{2NH_4^+(aq)} \rightleftharpoons \underset{\text{Zinco(II)}}{Zn^{2+}(aq)} + \underset{\text{Di-idrogênio}}{H_2(g)} + \underset{\text{Amônia}}{2NH_3(aq)}$$

(Nas equações químicas, *s* significa sólido, *aq* significa aquoso, *g* significa gás e *l*, líquido.)

SOLUÇÃO Omitimos a concentração do sólido puro e expressamos a concentração do gás como uma pressão em bar:

P_{H_2} significa a pressão do $H_2(g)$ em bar.

$$K = \frac{[Zn^{2+}]P_{H_2}[NH_3]^2}{[NH_4^+]^2}$$

 Teste a Você Mesmo Escreva a constante de equilíbrio para a reação

$$\underset{\text{Dimetiloxalato}}{H_3CO\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3(aq)} + 2H_2O(l) \rightleftharpoons \underset{\text{Oxalato}}{C_2O_4^{2-}(aq)} + 2H^+(aq) + \underset{\text{Metanol}}{2CH_3OH(g)}$$

$$\left(\textbf{Resposta: } K = \frac{[C_2O_4^{2-}][H^+]^2 P_{CH_3OH}^2}{[H_3CO\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3]}\right)$$

Manipulando Constantes de Equilíbrio

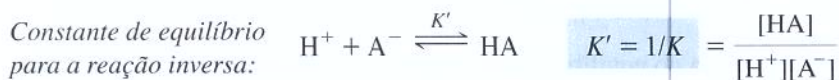
Neste livro, a menos que exista uma especificação contrária, consideramos que todas as espécies presentes em equações químicas estão em solução aquosa.

Considere a reação em que o ácido HA se dissocia em H^+ e A^-:

$$HA \overset{K}{\rightleftharpoons} H^+ + A^- \qquad K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Se o sentido da reação for invertido, o novo K' é simplesmente o inverso do K original:

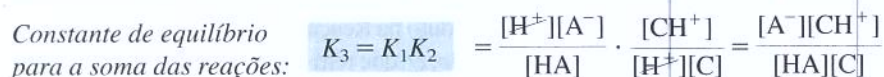
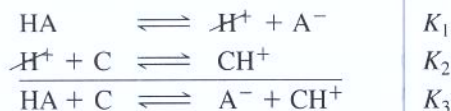
Constante de equilíbrio para a reação inversa:

$$H^+ + A^- \overset{K'}{\rightleftharpoons} HA \qquad K' = 1/K = \frac{[HA]}{[H^+][A^-]}$$

Se reações são adicionadas, o novo K é o produto dos K's. O equilíbrio de H^+ entre as espécies HA e CH^+ pode ser obtido pela adição de duas equações:

Se a reação ocorrer no sentido inverso, $K' = 1/K$. Se duas reações são adicionadas, então $K_3 = K_1K_2$.

$$\begin{array}{lcll} HA & \rightleftharpoons & \cancel{H^+} + A^- & K_1 \\ \cancel{H^+} + C & \rightleftharpoons & CH^+ & K_2 \\ \hline HA + C & \rightleftharpoons & A^- + CH^+ & K_3 \end{array}$$

Constante de equilíbrio para a soma das reações:

$$K_3 = K_1K_2 = \frac{[\cancel{H^+}][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[CH^+]}{[\cancel{H^+}][C]} = \frac{[A^-][CH^+]}{[HA][C]}$$

Se n reações são adicionadas, a constante de equilíbrio global é o produto das n constantes de equilíbrio individuais.

Exemplo — Combinando Constantes de Equilíbrio

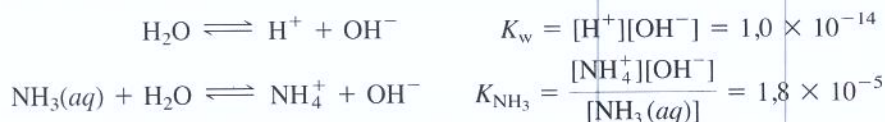
A partir do equilíbrio

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = [H^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

$$NH_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_{NH_3} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3(aq)]} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

H_2O é omitida de K porque ela é um líquido puro. Sua concentração permanece aproximadamente constante.

determine a constante de equilíbrio para a reação

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3(aq) + H^+$$

SOLUÇÃO A terceira reação pode ser obtida invertendo-se o sentido da segunda reação e adicionando-se esta reação invertida à primeira reação:

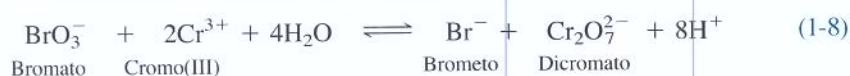
$$\begin{array}{lcll} \cancel{H_2O} & \rightleftharpoons & H^+ + \cancel{OH^-} & K_1 = K_w \\ NH_4^+ + \cancel{OH^-} & \rightleftharpoons & NH_3(aq) + \cancel{H_2O} & K_2 = 1/K_{NH_3} \\ \hline NH_4^+ & \rightleftharpoons & H^+ + NH_3(aq) & K_3 = K_w \cdot \frac{1}{K_{NH_3}} = 5{,}6 \times 10^{-10} \end{array}$$

Teste a Você Mesmo A partir das reações $NH_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ ($K_{NH_3} = 1{,}8 \times 10^{-5}$) e $CH_3NH_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$ ($K_{CH_3NH_2} = 4{,}5 \times 10^{-4}$), determine a constante de equilíbrio para a reação $CH_3NH_2(aq) + NH_4^+ \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + NH_3(aq)$ (**Resposta:** 25)

O Princípio de Le Châtelier

O **princípio de Le Châtelier** estabelece que se um sistema em equilíbrio é perturbado, o sentido que o sistema adquire para restabelecer o equilíbrio é aquele que permite que a perturbação seja parcialmente compensada.

Vejamos o que acontece quando variamos a concentração de uma das espécies presentes na reação:

$$\underset{\text{Bromato}}{BrO_3^-} + \underset{\text{Cromo(III)}}{2Cr^{3+}} + 4H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Brometo}}{Br^-} + \underset{\text{Dicromato}}{Cr_2O_7^{2-}} + 8H^+ \qquad (1\text{-}8)$$

para a qual a constante de equilíbrio é

H_2O é omitida de K porque ela é o solvente. Sua concentração permanece aproximadamente constante.

$$K = \frac{[Br^-][Cr_2O_7^{2-}][H^+]^8}{[BrO_3^-][Cr^{3+}]^2} = 1 \times 10^{11} \text{ a } 25°C$$

Em um determinado estado do equilíbrio desse sistema, as seguintes concentrações estão presentes:

$$[H^+] = 5{,}0 \text{ M} \qquad [Cr_2O_7^{2-}] = 0{,}10 \text{ M} \qquad [Cr^{3+}] = 0{,}003\,0 \text{ M}$$
$$[Br^-] = 1{,}0 \text{ M} \qquad [BrO_3^-] = 0{,}043 \text{ M}$$

Suponha que o equilíbrio seja perturbado aumentando-se a concentração de dicromato de 0,10 para 0,20 M. Em que sentido a reação avançará para restabelecer o equilíbrio?

Q tem a mesma forma de K, mas as concentrações não são normalmente às concentrações do equilíbrio.

De acordo com o princípio de Le Châtelier, a reação irá no sentido inverso para compensar parcialmente o aumento de dicromato, que é um produto na Reação 1-8. Podemos verificar isto algebricamente estabelecendo o *quociente de reação*, Q, que tem a mesma forma da constante de equilíbrio. A única diferença é que Q é calculado para qualquer concentração presente, mesmo que a solução não esteja em equilíbrio. Quando o sistema atingir o equilíbrio, $Q = K$. Para a Reação 1-8,

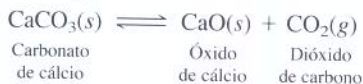
Se $Q < K$, então a reação tem que avançar para a direita para atingir o equilíbrio. Se $Q > K$, então a reação tem que avançar para a esquerda para atingir o equilíbrio.

$$Q = \frac{(1{,}0)(0{,}20)(5{,}0)^8}{(0{,}043)(0{,}003\,0)^2} = 2 \times 10^{11} > K$$

Como $Q > K$, a reação tem que ir no sentido inverso para diminuir o numerador e aumentar o denominador, até que $Q = K$.

De maneira geral,

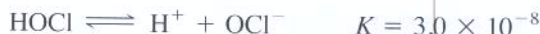
Uma espécie tem que aparecer no quociente de reação para afetar o equilíbrio. Se CaO sólido está presente na reação vista a seguir, a adição de mais $CaO(s)$ não acarreta o consumo de $CO_2(g)$.

$$\underset{\text{Carbonato de cálcio}}{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \underset{\text{Óxido de cálcio}}{CaO(s)} + \underset{\text{Dióxido de carbono}}{CO_2(g)}$$

1. Se uma reação está em equilíbrio e são adicionados produtos que aparecem no quociente da reação (ou são removidos reagentes que aparecem no quociente de reação), a reação avança no sentido inverso (para a esquerda).
2. Se a reação está em equilíbrio e são adicionados reagentes que aparecem no quociente da reação (ou são removidos produtos que aparecem no quociente de reação), a reação avança no sentido direto (para a direita).

Ao considerarmos problemas de equilíbrio, predizemos o que tem que acontecer para um sistema alcançar o equilíbrio, mas não quanto tempo ele levará para isso. Algumas reações podem ser consideradas instantâneas, enquanto outras não atingem o equilíbrio em um milhão de anos. Por exemplo, a dinamite permanece inalterada indefinidamente até que uma faísca desencadeie a sua decomposição espontânea e explosiva. O valor de uma constante de equilíbrio não diz nada a respeito da velocidade da reação. Uma constante de equilíbrio grande não significa que a reação correspondente seja rápida.

Pergunte a Você Mesmo

1-E. (a) Mostre como as seguintes equações podem ser rearranjadas e adicionadas para obter a reação $HOBr \rightleftharpoons H^+ + OBr^-$:

$$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^- \qquad K = 3{,}0 \times 10^{-8}$$
$$HOCl + OBr^- \rightleftharpoons HOBr + OCl^- \qquad K = 15$$

(b) Encontre o valor de K para a reação $HOBr \rightleftharpoons H^+ + OBr^-$.
(c) Se a reação $HOBr \rightleftharpoons H^+ + OBr^-$ está em equilíbrio e for adicionada uma substância que consuma H^+, a reação irá avançar no sentido direto ou no inverso para restabelecer o equilíbrio?

Equações Importantes

Molaridade $\qquad [A] = \dfrac{\text{Mols do soluto A}}{\text{litros de solução}}$

Porcentagem ponderal	$\%p/p = \frac{\text{massa de soluto}}{\text{massa de solução ou mistura}} \times 100$
Porcentagem em volume	$\%v/v = \frac{\text{volume de soluto}}{\text{volume de solução ou mistura}} \times 100$
Massa específica	$\text{Massa específica} = \frac{\text{gramas de substância}}{\text{mililitros de substância}}$
Partes por milhão	$\text{ppm} = \frac{\text{massa de substância}}{\text{massa da amostra}} \times 10^6$
Partes por bilhão	$\text{ppb} = \frac{\text{massa de substância}}{\text{massa da amostra}} \times 10^9$
Fórmula de diluição	$M_{conc} \cdot V_{conc} = M_{dil} \cdot V_{dil}$ M_{conc} = concentração (molaridade) da solução concentrada M_{dil} = concentração da solução diluída V_{conc} = volume da solução concentrada V_{dil} = volume da solução diluída
Constante de equilíbrio	$aA + bB \overset{K}{\rightleftharpoons} cC + dD \qquad K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$ Concentração dos solutos estão em M e dos gases estão em bar. Solventes, sólidos e líquidos puros são omitidos.
Reação inversa	$K' = 1/K$
Adição de duas reações	$K_3 = K_1K_2$
Princípio de Le Châtelier	1. Adição de produtos (ou remoção de reagentes) desloca a reação no sentido inverso 2. Adição de reagentes (ou remoção de produtos) desloca a reação no sentido direto

Termos Importantes

abscissa
concentração
concentração formal
constante de equilíbrio
eletrólito forte
eletrólito fraco
litro
massa atômica
massa específica
massa fórmula
massa molecular
mol
molalidade
molaridade
ordem de grandeza
ordenada
partes por bilhão
partes por milhão
porcentagem em volume
porcentagem ponderal
Princípio de Le Châtelier
soluto
solvente
unidades do SI

Problemas

1-1. **(a)** Escreva as unidades do SI de comprimento, massa, tempo, corrente elétrica, temperatura e quantidade de substância. Escreva as abreviaturas para cada uma delas.
(b) Escreva as unidades e símbolos para frequência, força, pressão, energia e potência.

1-2. Escreva o nome e o número representado por cada abreviação. Por exemplo, para kW você escreverá kW = quilowatt = 10^3 watts. **(a)** mW **(b)** pm **(c)** kΩ **(d)** μC **(e)**TJ **(f)** ns **(g)** fg **(h)** dPa

1-3. Expresse as seguintes quantidades com as abreviaturas para as unidades e prefixos das Tabelas 1-1 até 1-3: **(a)** 10^{-13} joules **(b)** $4{,}317\,28 \times 10^{-8}$ coulombs **(c)** $2{,}997\,9 \times 10^{14}$ hertz **(d)** 10^{-10} metros **(e)** $2{,}1 \times 10^{13}$ watts **(f)** $48{,}3 \times 10^{-20}$ mols

1-4. A Tabela 1-4 mostra que 1 cavalo-vapor = 745,700 watts. Considere uma máquina com 100,0 cavalos-vapor. Expresse sua potência em **(a)** watts; **(b)** joules por segundo; **(c)** calorias por segundo; **(d)** calorias por hora.

1-5. **(a)** Consulte a Tabela 1-4 e calcule quantos metros existem em 1 polegada. Quantas polegadas há em 1 m?
(b) Uma milha é igual a 5280 pés e um pé é igual a 12 polegadas. A velocidade do som na atmosfera ao nível do mar é 345 m/s. Expresse a velocidade do som em milhas por segundo e milhas por hora.
(c) Existe um intervalo de tempo entre o relâmpago e o som do trovão em uma tempestade. Isso acontece porque a luz chega até nós quase instantaneamente, enquanto o som é mais lento. A quantos metros, quilômetros e milhas de distância ocorre um raio se o som do trovão é ouvido 3,00 s após o relâmpago?

1-6. Defina as seguintes unidades de concentração: **(a)** molaridade **(b)** molalidade **(c)** densidade **(d)** porcentagem ponderal **(e)** porcentagem em volume **(f)** partes por milhão **(g)** partes por bilhão **(h)** concentração formal.

1-7. Qual é a concentração formal (expressa em mol/L = M) de NaCl quando dissolvemos 32,0 g do sal em água e diluímos a 0,500 L?

1-8. Considerando que 0,250 L de uma solução aquosa com massa específica de 1,00 g/mL contenham 13,7 μg de pesticida, expresse a concentração do pesticida em **(a)** ppm e **(b)** ppb.

1-9. A concentração de glicose ($C_6H_{12}O_6$) no sangue humano varia de aproximadamente 80 mg/dL, antes das refeições, até 120 mg/dL, após comermos. Determine a molaridade de glicose no sangue antes e após as refeições.

1-10. O ácido perclórico quente é um poderoso (e potencialmente explosivo) reagente usado para decompor material orgânico e dissolvê-lo para análises químicas posteriores.

(a) Quantos gramas de ácido perclórico, $HClO_4$, estão contidos em 100,0 g de uma solução aquosa de ácido perclórico a 70,5 %p/p?

(b) Quantos gramas de água estão presentes nessa mesma solução?

(c) Quantos mols de $HClO_4$ estão presentes nessa mesma solução?

1-11. Quantos gramas de ácido bórico [$B(OH)_3$, MF 61,83] deverão ser usados para fazer 2,00 L de solução 0,050 0 M?

1-12. A água potável é fluoretada para prevenção de cáries.

(a) Quantos litros de H_2SiF_6 1,0 M devem ser adicionados a um reservatório com diâmetro de 100 m e uma profundidade de 20,0 m para obter-se a concentração de 1,2 ppm de F^-? (Lembre-se de que 1 mol de H_2SiF_6 contém 6 mols de F^-.)

(b) Quantos gramas de H_2SiF_6 sólido deverão ser adicionados ao mesmo reservatório para obter-se a concentração de 1,2 ppm de F^-?

1-13. Quantos gramas de uma solução 50%p/p de NaOH (MF 40,00) devem ser diluídos para preparar 1,00 L de uma solução de NaOH 0,10 M?

1-14. Um frasco de ácido sulfúrico concentrado, rotulado como 98,0%p/p em H_2SO_4, possui a concentração de 18,0 M.

(a) Quantos mililitros de reagente devem ser diluídos para preparar 1,00 L de solução de H_2SO_4 1,00 M?

(b) Calcule a massa específica do ácido sulfúrico a 98,0%p/p.

1-15. Quantos gramas de metanol (CH_3OH, MF 32,04) estão contidos em 0,100 L de uma solução aquosa de metanol 1,71 M?

1-16. Uma solução aquosa diluída que contém 1 ppm de soluto tem massa específica igual a 1,00 g/mL. Expresse a concentração do soluto em g/L, μg/L, μg/mL e mg/L.

1-17. A concentração de $C_{20}H_{42}$ (MF 282,55) numa amostra de água da chuva coletada no inverno na Figura 1-4 é 0,2 ppb. Assumindo-se que a massa específica da água da chuva é próxima de 1,00 g/mL, encontre a concentração molar de $C_{20}H_{42}$.

1-18. Uma solução 95,0 %p/p de etanol (CH_3CH_2OH, MF 46,07) em água tem massa específica igual a 0,804 g/mL.

(a) Encontre a massa de 1,00 L dessa solução e a massa em gramas de etanol por litro.

(b) Qual a concentração molar de etanol nessa solução?

1-19. **(a)** Quantos gramas de níquel estão contidos em 10,0 g de uma solução 10,2 %p/p de sulfato de níquel hexidratado, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (MF 262,85)?

(b) A concentração dessa solução é 0,412 M. Encontre a massa específica da solução.

1-20. Foram preparados 500,0 mL de uma solução dissolvendo-se 25,00 mL de metanol (CH_3OH, massa específica = 0,791 4 g/mL) em clorofórmio. Determine a molaridade do metanol.

1-21. Descreva exatamente como preparar 100 mL de HCl 1,00 M a partir de uma solução de HCl 12,1 M.

1-22. Cloreto de césio é usado para preparar soluções densas necessárias para isolar componentes celulares por centrifugação. Uma solução 40,0 %p/p de CsCl (FM 168,36) tem massa específica igual a 1,43 g/mL.

(a) Determine a molaridade do CsCl.

(b) Quantos mililitros da solução concentrada deverão ser diluídos para obter-se 500 mL de solução de CsCl 0,100 M?

1-23. Proteínas e carboidratos fornecem 4,0 Cal/g, enquanto as gorduras fornecem 9,0 Cal/g. (Lembre-se de que 1 Caloria, com C maiúsculo, na realidade é 1 kcal.) As porcentagens ponderais desses componentes em alguns alimentos são:

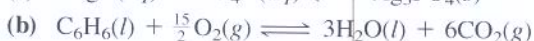
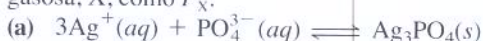
Alimento	Proteína (%p/p)	Carboidrato (%p/p)	Gordura (%p/p)
Farelo de trigo	9,9	79,9	—
Rosquinha	4,6	51,4	18,6
Hambúrguer (cozido)	24,2	—	20,3
Maçã	—	12,0	—

Calcule o número de calorias por grama e calorias por onça em cada um desses alimentos. (Use a Tabela 1-4 para converter gramas em onças e lembre-se de que existem 16 onças em 1 libra.)

1-24. Embora devamos expressar a concentração dos solutos em mol/L e a concentração dos gases em bar, por que dizemos que as constantes de equilíbrio são adimensionais?

1-25. Escreva a expressão da constante de equilíbrio para cada uma das reações vistas a seguir. Escreva a pressão de uma molécula gasosa, X, como P_X.

(a) $3Ag^+(aq) + PO_4^{3-}(aq) \rightleftharpoons Ag_3PO_4(s)$

(b) $C_6H_6(l) + \frac{15}{2}O_2(g) \rightleftharpoons 3H_2O(l) + 6CO_2(g)$

1-26. Para a reação $2A(g) + B(aq) + 3C(l) \rightleftharpoons D(s) + 3E(g)$, as concentrações no equilíbrio são $P_A = 2{,}8 \times 10^3$ Pa, [B] = 1,2 × 10^{-2} M, [C] = 12,8 M, [D] = 16,5 M e $P_E = 3{,}6 \times 10^4$ torr. (Uma atmosfera é igual a exatamente 760 torr.)

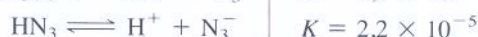
(a) A pressão dos gases deve ser expressa em bar quando escrevemos a expressão da constante de equilíbrio. Expresse as pressões de A e E em bar.

(b) Encontre o valor numérico da constante de equilíbrio que apareceria em uma tabela de constantes de equilíbrio.

1-27. Suponha que a reação $Br_2(l) + I_2(s) + 4Cl^-(aq) \rightleftharpoons 2Br^-(aq) + 2ICl_2^-(aq)$ tenha atingido o equilíbrio. Se mais $I_2(s)$ é adicionado, a concentração de ICl_2^- na fase aquosa aumentará, diminuirá ou permanecerá inalterada?

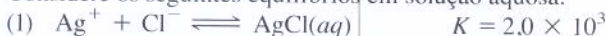
1-28. A partir das reações

$$CuN_3(s) \rightleftharpoons Cu^+ + N_3^- \qquad K = 4{,}9 \times 10^{-9}$$

$$HN_3 \rightleftharpoons H^+ + N_3^- \qquad K = 2{,}2 \times 10^{-5}$$

calcule o valor de K para a reação $Cu^+ + HN_3 \rightleftharpoons CuN_3(s) + H^+$.

1-29. Considere os seguintes equilíbrios em solução aquosa:

(1) $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(aq)$ $\qquad K = 2{,}0 \times 10^3$

(2) $AgCl(aq) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$ $\qquad K = 93$

(3) $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ $K = 1,8 \times 10^{-10}$

(a) Encontre K para a reação $AgCl(s) \rightleftharpoons AgCl(aq)$.

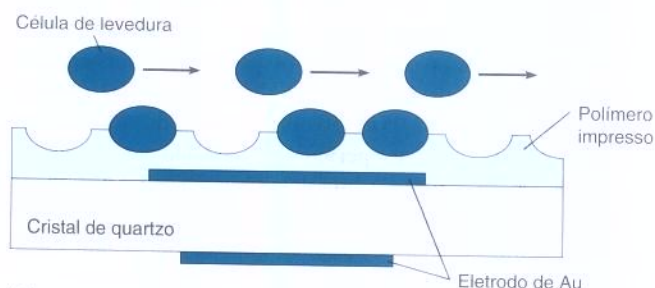
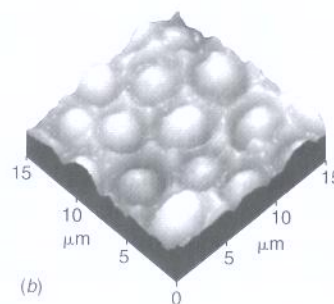
(b) Encontre $[AgCl(aq)]$ em equilíbrio com excesso de $AgCl(s)$.

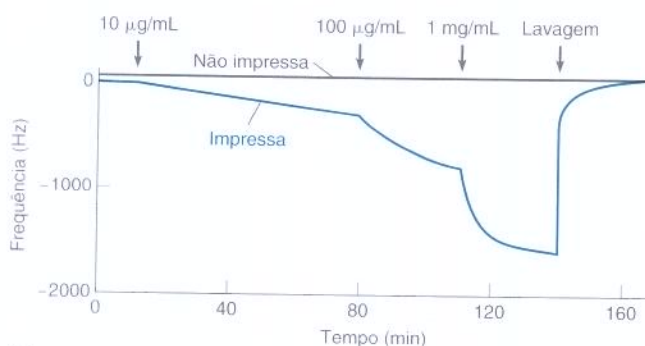
(c) Calcule K para a reação $AgCl_2^- \rightleftharpoons AgCl(s) + Cl^-$.

Como Você Faria Isso?

1-30. O oceano é um fluido *heterogêneo* com diferentes concentrações de zinco em função da profundidade, como pode ser visto na Figura 1-3. Suponha que você queira saber quanto zinco está contido num cilindro imaginário de água do oceano que possua 1 m de diâmetro e 2000 metros de profundidade. Como você construiria uma amostra representativa para medir a concentração média de zinco no cilindro?

1-31. As características químicas do Rio Naugatuk, em Connecticut, foram monitoradas por estudantes da Sacred Heart University (J. Clark e E. Alkhatib, *Am. Environ. Lab.*, February 1999, 421). O fluxo médio do rio é de 560 pés cúbicos por segundo. A concentração do ânion nitrato (NO_3^-) no rio foi relatada variando na faixa de 2,05 a 2,50 miligramas de nitrogênio como nitrato por litro durante o período seco medido na desembocadura do rio. (A expressão "mg de nitrogênio como nitrato" se refere à massa de nitrogênio encontrada sob a forma do íon nitrato.) Estime quantas toneladas de ânion nitrato por ano fluem do rio (1 tonelada = 1000 kg). Explicite suas suposições.

Um Sensor de Cristal de Quartzo com uma Camada Impressa para Células de Levedura

Cristal de quartzo com eletrodos de ouro. Um eletrodo é recoberto com um polímero impresso para uma espécie particular de células de levedura.

Micrografia de força atômica mostrando células de levedura incorporadas à camada do polímero.

Resposta da frequência de oscilação do cristal para mudanças na concentração de células de levedura no líquido que passam através do sensor. Se o eletrodo estiver coberto com um polímero não impresso, não haverá resposta para as células de levedura. [A partir de F. L. Dickert e O. Hayden, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 1302.]

A balança de laboratório, que estudaremos neste capítulo, descende dos primeiros aparelhos empregados em química analítica quantitativa. Os cristais de quartzo, como os que mantêm o horário no seu relógio de pulso, estão entre os meios modernos mais sensíveis para medir massas muito pequenas.

Um cristal de quartzo excitado por um campo elétrico oscilante possui uma frequência vibracional altamente reprodutível. Quando uma substância é *adsorvida* (ligada) sobre a superfície do cristal, a frequência vibracional do cristal decresce proporcionalmente à massa adsorvida.

Os painéis (*a*) e (*b*) mostram uma camada polimérica formada na presença de células de levedura cujo polímero possui o formato das células. O polímero é formado sobre um eletrodo de ouro utilizado para aplicar um campo elétrico oscilante de 10 MHz no cristal de quartzo. As células podem ser removidas por lavagem com água quente. O painel (*c*) mostra que a frequência de oscilação do cristal diminui quando o sensor é exposto a um aumento de concentração de células de levedura.

Detectores sensíveis ao DNA (sigla em português ADN) ou a proteínas podem ser construídos pela adesão de DNA complementar ou de anticorpos a um eletrodo de ouro sobre um cristal de quartzo. Quando um DNA específico ou uma proteína em solução liga-se ao ADN ou ao anticorpo sobre o eletrodo, a frequência de oscilação diminui. A partir da mudança de frequência, podemos calcular a massa do que foi ligado.

CAPÍTULO 2

Ferramentas do Ofício

Os químicos analíticos utilizam uma variedade de equipamentos, desde simples vidraria até instrumentos complexos que medem propriedades espectroscópicas ou elétricas dos analitos. O objeto a ser analisado pode ser tão grande quanto um veio de minério em uma montanha ou tão pequeno quanto uma vesícula no interior de uma célula viva. Este curso irá expô-lo a algumas das técnicas instrumentais da química analítica moderna. Ao longo do caminho você precisará ter algum conhecimento e proficiência em operações de laboratório com vidraria simples em via "úmida". *Os instrumentos mais sofisticados são inúteis se você não sabe preparar padrões acurados para a calibração ou para padronizar amostras representativas de uma amostra que vai ser analisada*. Este capítulo descreve a aparelhagem básica de laboratório e sua manipulação associada a medições químicas.

2-1 Segurança, Eliminação de Resíduos e Química Verde

A regra de segurança primordial é não fazer nada que você (ou seu instrutor) considere ser perigoso. Se você acredita que uma operação é arriscada, discuta-a com seu instrutor e não prossiga até que os procedimentos e precauções adequados estejam prontos. Se você ainda considerar que uma atividade é muito perigosa, não a faça.

Antes de começar o trabalho você deve estar familiarizado com as normas de segurança apropriadas ao seu laboratório. Utilize óculos de proteção (Figura 2-1) ou óculos de segurança com proteções laterais todo o tempo no laboratório para proteger-se de projeções de produtos químicos ou de cacos de vidros. Mesmo que você seja muito cuidadoso, um de seus vizinhos pode ser mais propenso a acidentes. Vista um jaleco resistente a chamas, calças compridas e sapatos que cubram seus pés para proteger-se de projeções e chamas. Luvas de borracha podem protegê-lo de vazamentos de ácidos concentrados, porém os solventes orgânicos podem penetrar a borracha. Comida e produtos químicos não se misturam: não leve comida ou bebida para dentro do laboratório.

Trate *imediatamente* o derramamento de compostos químicos sobre sua pele com a lavagem da área afetada com água e procure a assistência médica. Limpe imediatamente os derramamentos sobre o banco, assoalho ou frasco de reagente para evitar o contato acidental com a próxima pessoa que os utilizará a seguir.

Os solventes e os ácidos concentrados que produzem vapores nocivos devem ser manipulados em capela (com exaustor) que aspira o vapor para longe de você e o conduz para uma chaminé de exaustão no teto do prédio. A capela não é utilizada para transferir os vapores tóxicos do prédio de química para o refeitório. Nunca produza grandes quantidades de vapores tóxicos dentro da capela. Se você utilizar um gás tóxico na capela, borbulhe o excedente de gás através de um frasco de lavagem ou queime-o em uma chama para prevenir seu escape através da capela.

Figura 2-1 Óculos de proteção ou óculos de segurança com proteções laterais são necessários em todos os laboratórios.

Limitações das luvas Em 1997, a conhecida professora de química Karen Wetterhahn, 48 anos, da faculdade de Dartmouth, morreu quando absorveu uma gota de dimetilmercúrio que atravessou as luvas de borracha que estava utilizando. Muitos compostos orgânicos penetram facilmente a borracha. A professora Wetterhahn era especialista em bioquímica dos metais e a primeira mulher professora de química em Dartmouth. Ela tinha dois filhos e desempenhava um importante papel em trazer mais mulheres para a ciência e a engenharia.

Rotule todos os frascos para mostrar o que eles contêm. Sem rótulos, você *esquecerá* o que está em alguns recipientes. Os resíduos não rotulados são extremamente caros para o descarte, pois você precisa analisar seus conteúdos antes que possam ser legalmente descartados. Compostos quimicamente incompatíveis nunca devem ser misturados.

Se queremos que nossos netos herdem um planeta habitável, precisamos minimizar a produção de resíduos e descartar os resíduos químicos de maneira responsável.[1] Quando for economicamente viável, a reciclagem de produtos químicos é preferível à eliminação de resíduos químicos. O resíduo carcinogênico de dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) fornece um exemplo de uma estratégia aceitável de eliminação de rejeito. O Cr(VI) proveniente do dicromato deve ser reduzido a Cr(III) com hidrogenossulfito de sódio ($NaHSO_3$) e precipitado com hidróxido como $Cr(OH)_3$. A solução é então evaporada até a secura e o sólido é descartado em um aterro sanitário forrado regulamentado para impedir o escape dos produtos químicos. Resíduos como a prata ou o ouro, que podem ser economicamente reciclados, devem ser tratados quimicamente para recuperar o metal.

Química verde é um conjunto de princípios destinados a mudar nosso comportamento de forma a contribuir para manter a Terra como um planeta habitável.[2] Exemplos de comportamentos insustentáveis são consumir um recurso limitado e dispensar o resíduo de maneira que envenene nosso ar, água ou solo. A química verde visa à concepção de produtos e processos químicos que reduzam a utilização de recursos e energia e a geração de resíduos perigosos. É melhor conceber um processo para prevenir a presença de resíduos do que ter que eliminá-los. Se possível, utilize recursos que sejam renováveis e gere resíduos que não sejam perigosos. Para a química analítica, é desejável conceber procedimentos analíticos para consumir quantidades mínimas de produtos químicos e solventes e substituir substâncias mais tóxicas por substâncias menos tóxicas. Experimentos de aulas de laboratório em "microescala" são encorajados para reduzir os custos dos reagentes e a geração de resíduos.

2-2 O Seu Caderno de Laboratório

O caderno de laboratório tem que
1. Descrever o que foi feito
2. Descrever o que foi observado
3. Estar escrito de maneira compreensível para os outros

A principal função do seu caderno de laboratório é registrar *o que você fez e o que você observou*, e deverá ser *compreensível a qualquer pessoa* que seja treinada na sua disciplina (química, no nosso caso). O principal erro é escrever notas ambíguas. Após alguns anos você pode não estar apto a interpretar seu próprio caderno de laboratório quando as memórias do experimento tenham sido perdidas. Escrever *frases completas* é uma excelente maneira de reduzir este problema. O Boxe 2-1 fornece um exemplo.

A medição da "verdade" científica está na capacidade de reproduzir um experimento. Um bom caderno de laboratório permitirá que você ou qualquer outro duplique um experimento na forma exata com que ele foi conduzido na primeira vez.

Sem dúvida, ao ler este livro hoje alguém vai fazer uma importante descoberta no futuro e buscará uma patente. O caderno de laboratório é o registro legal de sua descoberta. Portanto, cada página do seu caderno de laboratório deve estar assinada e datada. Qualquer coisa de potencial importância deve também estar assinada e datada por uma segunda pessoa.

Estudantes iniciantes acham útil (ou necessário) escrever uma descrição completa de um experimento, com seções descrevendo o propósito, os métodos, os resultados e as conclusões. Preparar seu caderno de laboratório para incluir dados numéricos antes de ir ao laboratório é uma excelente maneira de se preparar para um experimento.

Uma boa prática é escrever uma equação química balanceada para cada reação que você realizar. Isso ajuda a compreender o que você está fazendo e pode mostrar o que você não compreende.

Não confie em um computador para o armazenamento de longo prazo da informação. Mesmo que um arquivo sobreviva, o programa ou o tipo de computador necessário para ler o arquivo se tornará obsoleto.

Registre no seu caderno de laboratório os nomes dos arquivos de computador onde os programas e os dados estão armazenados. *Cópias impressas* de dados importantes coletados em computador devem ser coladas dentro do seu caderno de laboratório. O tempo de vida de uma página impressa é 10 a 100 vezes maior do que a de um arquivo de computador.

Pergunte a Você Mesmo

2-A. Quais são os três atributos essenciais de um caderno de laboratório?

Boxe 2-1 Entrada no Caderno de Laboratório do Daniel

Seu caderno de laboratório deve (1) indicar o que foi feito, (2) indicar o que foi observado e (3) ser compreensível para qualquer um que seja treinado na sua disciplina. A passagem a seguir foi extraída em 2002 de meu caderno de laboratório de 1974 quando, como estudante de pós-doutoramento na Faculdade Albert Einstein de Medicina, comecei a isolar a ferritina, proteína armazenadora de ferro. O procedimento completo, no qual a proteína foi isolada e sua pureza avaliada, levou 3 semanas e ocupou 17 páginas do caderno de laboratório. Frases entre colchetes foram adicionadas para ajudar a compreender a passagem. Eu não duvido que você possa melhorar essa descrição.

14 de setembro de 1974

Isolamento da ferritina do baço humano

Baseado em R. R. Crichton et al., Biochem. J. 131, 51 (1973)

Procedimento: Picar e homogenizar o baço em ~4 volumes de H_2O
Aquecer a 70° por 5 min e resfriar em gelo
Centrifugar a 3300×g por 20 min
Filtrar através de papel de filtro
Precipitar com $(NH_4)_2SO_4$ 50% (= 313 g do sólido/L de solução)
Centrifugar a 3300×g por 20 min
Dissolver em H_2O e fazer diálise em tampão Tris 0,1 M, pH 8
Cromatografia usando Sepharose 6B

O procedimento de hoje começou com 41 g de meio baço humano congelado, descongelado durante a noite a 4°C. O baço era saudável e tirado de uma autópsia realizada cerca de um mês antes. O baço foi misturado por 2 min no ajuste máximo do misturador Waring em um volume total de ~250 mL. Tentar um volume menor na próxima vez. A mistura foi aquecida a 70-73°C em um banho-maria pré-aquecido. Levou ~5 min para atingir 70°C, e a amostra foi então deixada nessa temperatura com agitação intermitente por ~5 min. Foi então resfriada em banho de gelo a ~10°C antes da centrifugação a frio a 3300×g por 20 min. (rotor GSA – 4500 rpm). O sobrenadante vermelho foi filtrado através de papel de filtro Whatman #1, fornecendo 218 mL de solução, pH 6,4. O pH foi elevado a 7,5 com solução KOH 10 M e mantido entre 7-8 durante a adição de 68,2 g de $(NH_4)_2SO_4$ (50% de saturação). A solução [com a proteína precipitada] foi deixada na TA [temperatura ambiente] durante a noite com 60 mg de NaN_3 [um conservante]. pH final = 7,6.

Mais à frente aparecem tabelas de dados numéricos, gráficos de resultados e o original nítido da saída do instrumento permanentemente colado no caderno de laboratório.

2-3 A Balança Analítica

A Figura 2-2 mostra uma típica **balança eletrônica** analítica com capacidade entre 100 e 200 g e sensibilidade entre 0,01 e 0,1 mg. A *sensibilidade* indica o menor incremento de massa que pode ser medido. Uma *microbalança* pode pesar quantidades da ordem do miligrama com uma sensibilidade de 0,1 μg. Uma balança eletrônica utiliza um eletroímã que gera uma força eletromagnética para contrabalançar a força gravitacional que atua sobre o objeto a ser pesado. A corrente utilizada pelo eletroímã é proporcional à massa pesada.

As balanças são delicadas e caras. Seja delicado ao colocar um objeto sobre o prato e ao ajustar os botões de controle da balança. Uma balança deve ser calibrada através da medição de um conjunto de pesos-padrão pelo menos uma vez ao ano.

A Figura 2-3 mostra o princípio de operação de uma **balança mecânica** de único prato. O travessão de equilíbrio está suspenso sobre um fino *cutelo*. A massa do prato apoiado no ponto de equilíbrio (outro cutelo) à esquerda é equilibrada por um contrapeso à direita. O objeto a ser pesado é colocado sobre o prato da balança e ajustam-se os botões que removem pesos-padrão da barra acima do prato. O travessão de equilíbrio é restaurado para as proximidades da posição original quando os pesos removidos da barra estiverem aproximadamente iguais à massa sobre o prato. A pequena diferença da posição original é mostrada sobre a escala óptica, cuja leitura é adicionada à dos botões.

Uma balança mecânica deve estar em sua posição travada quando você carregar ou descarregar o prato da balança e na posição meia-trava quando você estiver ajustando os

Figura 2-2 Balança analítica eletrônica. As balanças de boa qualidade se autocalibram com pesos internos para corrigir as variações da força da gravidade, que podem ser tão grandes quanto 0,3% de um lugar para outro. [Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.]

pesos através dos botões. Esta prática previne que forças abruptas possam desgastar os cutelos e diminuir a sensibilidade da balança.

Utilizando uma Balança

Para pesar um produto químico, coloque um recipiente limpo no prato da balança. A massa do recipiente vazio é chamada de **tara**. Na maioria das balanças a tara pode ser ajustada para 0 ao pressionarmos um botão. Adicione o produto químico ao recipiente e leia a nova massa. Se a balança não possuir operação de tara automática, a massa do recipiente vazio deve ser subtraída daquela do recipiente cheio. Não coloque produtos químicos diretamente sobre o prato de pesagem. Esta precaução protege a balança de corrosão e permite recuperar todo o produto químico que está sendo pesado.

Um procedimento alternativo, denominado "pesagem por diferença", é necessário para a pesagem de reagentes **higroscópicos**, os quais absorvem rapidamente umidade do ar. Ini-

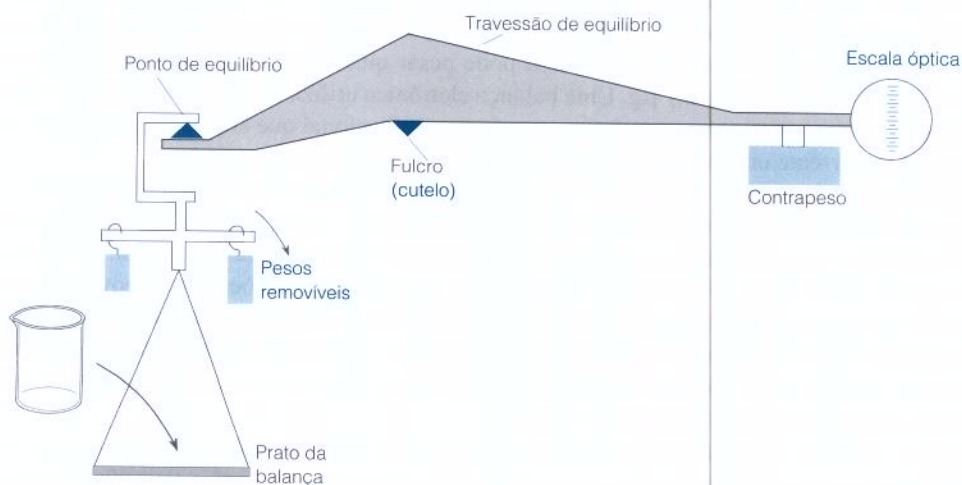



Figura 2-3 Balança mecânica de prato único. Após posicionar um objeto sobre o prato, deslocamos os pesos removíveis até o travessão de equilíbrio ser restaurado o mais próximo possível de sua posição original. A pequena diferença remanescente é lida sobre a escala óptica.

cialmente pese o frasco fechado contendo o reagente seco. Então, rapidamente retire certa quantidade de reagente do frasco de pesagem e transfira para outro recipiente. Feche o frasco de pesagem e pese-o novamente. A diferença será igual à massa do reagente retirado do frasco de pesagem. Utilizando uma balança eletrônica, ajuste a massa do frasco de pesagem para 0 acionando o botão de tara. Então, transfira o reagente do frasco para outro recipiente e pese novamente o frasco. O valor negativo lido no visor da balança é a massa de reagente retirado do frasco.[3]

Limpe os respingos sobre a balança e não deixe que produtos químicos entrem em contato com o mecanismo abaixo do prato. Utilize uma toalha de papel ou um pano para manipular o recipiente que estiver sendo pesado, pois as impressões digitais alteram a massa a ser medida. As amostras devem estar na *temperatura ambiente* (temperatura das vizinhanças) quando forem pesadas, de modo a evitar erros causados pela convecção do ar. As portas da balança na Figura 2-2 devem estar fechadas durante a pesagem para evitar que as correntes de ar perturbem o prato. Em balanças de prato externo sem portas de vidro utiliza-se uma barreira de vidro ou plástico em torno do prato da balança para protegê-la das correntes de ar. Balanças sensíveis devem ser colocadas sobre uma mesa que tenha um grande peso, como uma de mármore grosso, para minimizar os efeitos da vibração sobre a leitura. Utilize o indicador de nível de bolha e os pés ajustáveis da balança para posicioná-la no nível adequado.

Empuxo

Quando você nada, seu peso na água é aproximadamente zero, e este é o motivo pelo qual as pessoas podem flutuar. O **empuxo** é a força para cima exercida sobre um objeto imerso em um fluido líquido ou gasoso. Um objeto pesado ao ar aparenta ser mais leve do que sua massa real por uma quantidade igual à massa de ar que ele desloca. A massa verdadeira é a massa medida no vácuo. Os pesos-padrão de uma balança também são afetados pelo empuxo, então eles pesam menos no ar do que pesariam no vácuo. O erro devido ao empuxo acorre sempre que a massa específica do objeto a ser pesado não é igual à massa específica dos pesos-padrão.

Se a massa m' é lida em uma balança, a massa real m é

Equação do empuxo:
$$m = \frac{m'\left(1 - \frac{d_a}{d_w}\right)}{\left(1 - \frac{d_a}{d}\right)} \qquad (2\text{-}1)$$

onde d_a é a massa específica do ar (0,001 2 g/mL em aproximadamente 1 bar e 25°C); d_w é a massa específica dos pesos da balança (8,0 g/mL) e d é a massa específica do objeto sendo pesado.

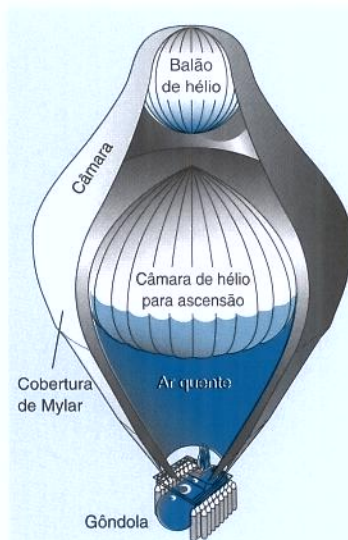
Exemplo **Correção do Empuxo**

Encontre a massa real da água (massa específica = 1,00 g/mL) se a massa aparente é de 100,00 g.

SOLUÇÃO A Equação 2-1 fornece a massa real:

$$m = \frac{100{,}00\ \text{g}\left(1 - \frac{0{,}001\ 2\ \text{g/mL}}{8{,}0\ \text{g/mL}}\right)}{\left(1 - \frac{0{,}001\ 2\ \text{g/mL}}{1{,}00\ \text{g/mL}}\right)} = 100{,}11\ \text{g}$$

Teste a Você Mesmo Encontre a massa real da solução de amônia 28,0% m/m (massa específica = 0,90 g/mL) quando a massa aparente é de 20,000 g. (**Resposta:** 20,024 g)

O erro de empuxo para a água é de 0,11%, que é significativo para muitos propósitos. Para o NaCl sólido com uma massa específica de 2,16 g/mL, o erro é de 0,04%.

Em 1999, O *Breitling Orbiter 3* foi o primeiro balão a voar ao redor do mundo. Os balões anteriores não podiam carregar combustível suficiente (propano) para tal viagem. O projeto do *Breitling Orbiter 3* mantém a temperatura da grande câmara de hélio tão constante quanto possível, de modo que as variações de empuxo entre o dia quente e a noite fria são mínimas. Durante o dia o sol aquece a câmara de hélio, que se expande, aumentando assim seu empuxo e sua capacidade de manter o balão no alto. Se a temperatura sobe muito, um ventilador movido a energia solar ventila ar fresco para impedir que o balão suba a uma altitude indesejada. De noite, a câmara de hélio se resfria e encolhe, e isso reduz o seu empuxo. Para manter o balão no alto à noite é necessário usar o calor da queima de propano. Um projeto de cobertura dupla reduz o resfriamento da câmara de hélio devido à radiação, diminuindo a quantidade necessária de propano.

Pergunte a Você Mesmo

2-B. **(a)** As correções de empuxo são mais críticas quando você calibra vidraria, como, por exemplo, um balão volumétrico, para ver quanto volume ele realmente contém. Suponha que você encha um balão volumétrico de 25 mL com água destilada e descubra que a massa de água no interior do balão medida no ar é de 24,913 g. Qual é a massa real da água?
(b) Você fez a medição quando a temperatura do laboratório era de 21°C, temperatura na qual a massa específica da água é igual a 0,998 00 g/mL. Qual é o volume real da água contida no balão volumétrico?

2-4 Buretas

Uma **bureta**[4] é um tubo de vidro fabricado de forma precisa com graduações que permitem medir o volume de líquido liberado através da *torneira* (a válvula) na parte de baixo (Figura 2-4*a*). Os números na bureta crescem de cima para baixo (com 0 mL próximo do topo). Uma medição de volume é feita através da leitura do nível antes e depois da drenagem do líquido da bureta e subtraindo-se a primeira leitura da segunda leitura. As graduações das buretas Classe A (a classe de maior precisão) são certificadas para que elas tenham as tolerâncias que se encontram na Tabela 2-1. Por exemplo, se a leitura em uma bureta de 25 mL é 32,50 mL, o volume real pode estar em qualquer lugar no intervalo entre 32,45 e 32,55 e ainda estar dentro da tolerância de ±0,05 mL indicada pelo fabricante.

Quando se lê o nível de um líquido na bureta, seus olhos devem estar na mesma altura do topo do líquido. Se os olhos estiverem acima desse nível o líquido parecerá estar mais baixo do que de fato está. Se os olhos estiverem abaixo, o líquido aparentará estar mais alto. O erro que ocorre quando seus olhos não estão na mesma altura do líquido é chamado de **erro de paralaxe**.

O **menisco** é a superfície superior curva do líquido na bureta de vidro na Figura 2-5. A água tem um menisco com uma superfície côncava porque a água é atraída pelo vidro e sobe

Figura 2-4 (*a*) Bureta de vidro com torneira de Teflon. Cubra sua bureta com uma tampa frouxa para evitar a poeira e a evaporação [Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.] (*b*) Um titulador digital com cartucho plástico contendo solução de reagente realiza a mesma função de uma bureta em análises no campo. [Hach Co., Loveland, CO.] (*c*) Bureta eletrônica operada com bateria, tendo leitura digital que possibilita a transferência de líquidos com incrementos de 0,01 mL a partir de um frasco de reagente. [Cole-Parmer Co., Niles, IL.]

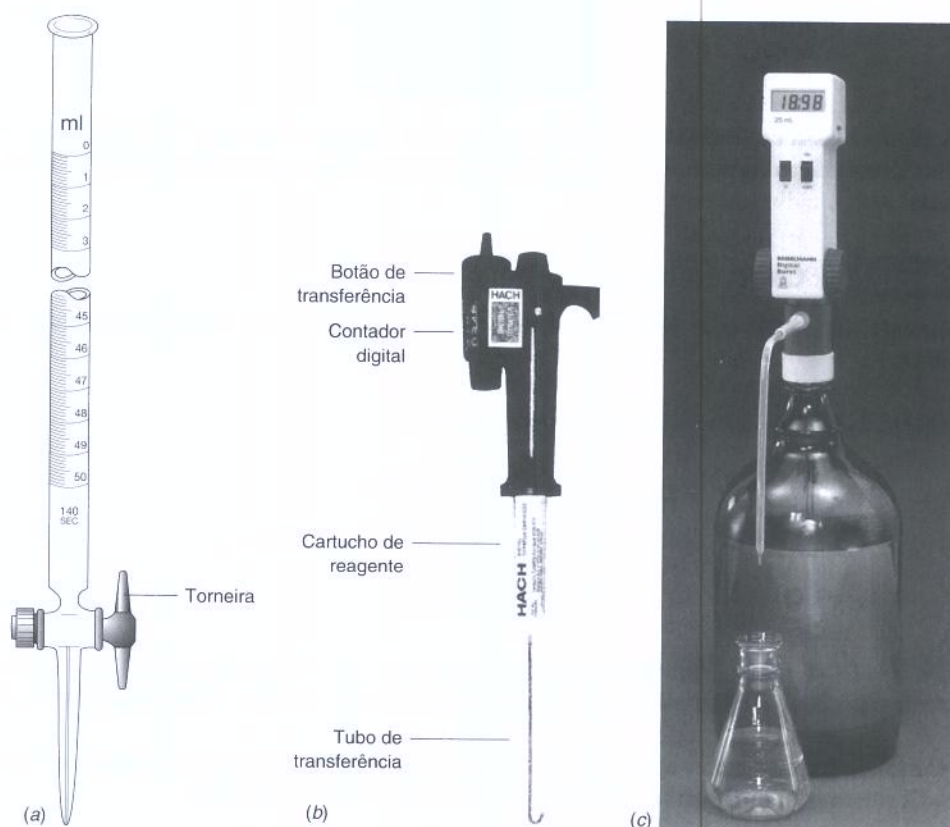



Tabela 2-1 Tolerâncias de buretas da Classe A

Volume da bureta (mL)	Menor graduação (mL)	Tolerância (mL)
5	0,01	±0,01
10	0,05 *ou* 0,02	±0,02
25	0,1	±0,03
50	0,1	±0,05
100	0,2	±0,10

ligeiramente sobre a superfície do vidro. É muito útil usar um pedaço de fita preta presa em um cartão branco como fundo para localizar a posição precisa do menisco. Alinhe o topo da fita com a parte de baixo do menisco e leia a posição na bureta. Soluções muito coloridas podem aparentar ter um menisco duplo, e você pode utilizar qualquer um dos dois. Como os volumes são determinados pela subtração de uma leitura de outra, o ponto importante é ler a posição do menisco reprodutivelmente. A leitura deve ser sempre estimada próxima a um décimo de uma divisão entre as marcas.

Figura 2-5 Bureta com o menisco em 9,68 mL. Estime a leitura de qualquer escala para a décima parte da menor divisão. Como nessa bureta a menor divisão é de 0,1 mL, estimamos a leitura para 0,01 mL.

A espessura de uma graduação em uma bureta de 50 mL corresponde a aproximadamente 0,02 mL. Para utilizar a bureta mais precisamente, considere o *topo* de uma linha de graduação como 0. Quando o menisco estiver abaixo da mesma linha de graduação, a leitura é 0,02 mL maior.

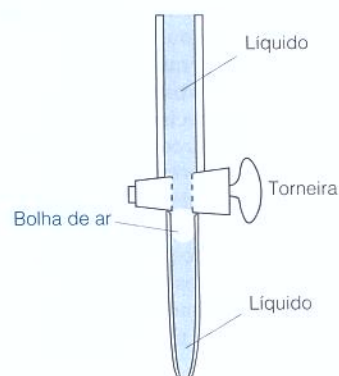
Uma gota de uma bureta de 50 mL possui cerca de 0,05 mL. Próximo ao ponto final da titulação, tente transferir menos do que uma gota por vez, de maneira que você possa localizar o ponto final mais precisamente do que ±0,05 mL. Para transferir uma fração de uma gota, abra cuidadosamente a torneira até que parte de uma gota seja formada na ponta da bureta. Então, toque a ponta da bureta na parede interior do frasco receptor para transferir a gotícula para a parede do frasco receptor. Cuidadosamente incline o frasco de maneira que o corpo principal do líquido lave a gotícula recentemente adicionada. Então, agite o frasco para misturar seu conteúdo. Próximo do fim da titulação, incline e gire o frasco frequentemente para assegurar que todas as gotículas sobre a parede, contendo analito que ainda não reagiu, entrem em contato com o seio da solução.

Figura 2-6 A bolha de ar presa abaixo da torneira da bureta deve ser expelida antes de se usar a bureta.

O líquido deverá escorrer livremente pelas paredes da bureta. A tendência do líquido em aderir ao vidro é reduzida drenando-se a bureta lentamente (<20 mL/min.). Se muitas gotas aderirem à parede, a bureta deverá ser limpa com detergente e uma escova de bureta. Se essa limpeza for insuficiente, a bureta deverá ser deixada de molho em uma solução de limpeza de perssulfato-ácido sulfúrico preparada pelo seu professor.[5] Soluções de limpeza corroem as roupas e a pele das pessoas da mesma maneira que a gordura na bureta. A vidraria volumétrica não deve ficar de molho em soluções alcalinas, que atacam o vidro. (Uma solução de NaOH 5% em massa a 95°C dissolve o vidro Pyrex a uma taxa de 9 μm/h.)

Um dos erros mais comuns no uso da bureta é causado pela não eliminação da bolha de ar frequentemente formada logo abaixo da torneira (Figura 2-6). Uma bolha de ar, presente no início da titulação, pode ser preenchida por líquido durante a titulação. Portanto, parte do volume transferido para fora da parte graduada da bureta não alcançará o frasco de titulação. Normalmente a bolha pode ser eliminada pela drenagem da bureta, por um ou dois segundos, com a torneira totalmente aberta. Algumas vezes as bolhas persistentes podem ser expelidas por agitação cuidadosa da bureta enquanto se drena o líquido numa pia.

Antes de encher uma bureta com uma nova solução é uma ideia maravilhosa lavar a bureta várias vezes com pequenas quantidades desta nova solução, descartando cada lavagem. Não é necessário encher totalmente a bureta com a solução quando ela está sendo lavada. Apenas inclinamos a bureta para permitir que toda a sua superfície interna entre em contato com uma pequena quantidade de líquido. Essa mesma técnica de lavagem pode ser aplicada em qualquer recipiente (como uma cubeta de espectrofotômetro ou uma pipeta), que poderá ser reutilizado sem a necessidade de que esteja seco.

O *titulador digital* da Figura 2-4*b* é conveniente para conduzir titulações no campo onde as amostras são coletadas. O contador indica quanto do reagente do cartucho foi transferido

Operação de uma bureta:

- faça a leitura a partir da parte de baixo do menisco côncavo
- estime a leitura a 1/10 da menor divisão
- evite a paralaxe
- leve em consideração a espessura da graduação nas leituras
- drene o líquido lentamente
- lave a bureta com a nova solução
- transfira uma fração de gota nas proximidades do ponto final
- elimine bolhas de ar antes de utilizar a bureta

através da rotação do botão de transferência. A precisão de 1% é 10 vezes pior do que a de uma bureta de vidro, mas muitas medidas não exigem grande precisão. A *bureta eletrônica*, operada a bateria, da Figura 2-4*c* se adapta a um frasco de reagente e pode transferir até 99,99 mL em incrementos de 0,01 mL, mostrados em um visor digital.

Titulações em Microescala (Uma Ideia "Verde")

Experimentos em "microescala" reduzem os custos, o consumo de reagentes e a geração de resíduos. Uma bureta para estudantes pode ser construída a partir de uma pipeta de 2 mL graduada em intervalos de 0,01 mL.[6] O volume pode ser lido até 0,001 mL e as titulações podem ser feitas com uma precisão de 1%.

2-5 Balões Volumétricos

Um **balão volumétrico** (Figura 2-7, Tabela 2-2) é calibrado de modo a conter um determinado volume de solução a 20°C, quando a parte inferior do menisco é ajustada no centro do traço de aferição existente no colo do balão (Figura 2-8). A maioria dos balões volumétricos traz gravada no balão a identificação "TC 20°C", que significa que o balão foi calibrado *para conter* o volume que é indicado na temperatura de 20°C (TC significa em inglês *to contain*). (Outros tipos de vidraria podem ser calibrados *para transferir*, "TD" (em inglês *to deliver*), os volumes que estão indicados.) A temperatura do recipiente é importante, porque o líquido e o vidro se expandem quando aquecidos.

Figura 2-7 (*a*) Balão volumétrico de vidro Classe A que possui a tolerância dada na Tabela 2-2. [A. H. Thomas Co., Philadelphia, PA.] (*b*) Balão volumétrico plástico de polipropileno Classe B para análise de traços (concentrações em ppb) no qual o analito pode ser perdido por adsorção (adesão) sobre o vidro ou contaminado com espécies previamente adsorvidas. Um balão plástico é também necessário para reagentes tais como o HF ou soluções básicas quentes que reagem com o vidro. Os balões Classe B são menos precisos do que os balões Classe A, com tolerâncias duas vezes maiores do que as mostradas na Tabela 2-2. [Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.] (*c*) Balão volumétrico de colo curto com tampa de rosca de Teflon adaptável à balança analítica. O Teflon protege a tampa de ataque químico.

Utilizamos um balão volumétrico para preparar uma solução de volume conhecido. Normalmente o reagente é pesado no interior do balão, dissolvido e diluído até a marca. A massa do reagente e o volume final são, portanto, conhecidos. Dissolvemos o reagente no balão em um volume *menor* do que o volume final de líquido. Adicionamos mais líquido e misturamos

Figura 2-8 Posição correta do menisco: no centro da elipse formada pelas partes da frente e de trás do traço de aferição, quando visto ligeiramente acima ou abaixo. Balões volumétricos e pipetas aferidas são calibrados para essa posição.

Tabela 2-2 Tolerâncias de balões volumétricos Classe A

Capacidade do balão (mL)	Tolerância (mL)	Capacidade do balão (mL)	Tolerância (mL)
1	±0,02	100	±0,08
2	±0,02	200	±0,10
5	±0,02	250	±0,12
10	±0,02	500	±0,20
25	±0,03	1.000	±0,30
50	±0,05	2.000	±0,50

a solução novamente. Fazemos o ajuste final do volume com a maior quantidade possível de líquido bem misturado no interior do balão. (Quando dois líquidos diferentes são misturados, ocorre geralmente uma pequena variação de volume. O volume total *não* é a soma dos dois volumes que foram misturados. Agitando a solução no balão quase cheio, antes de atingir o seu colo, minimizamos a variação de volume quando o ajuste final for feito através da adição da última porção de líquido.) Para melhor controle, adicionamos as gotas finais de líquido com uma pipeta, e *não com um frasco-lavador*. Finalmente, ajustamos o líquido para o volume correto, colocamos a tampa com firmeza no lugar e invertemos o frasco várias vezes para garantir a completa homogeneização. Antes de o líquido se tornar homogêneo, podemos observar estrias (chamadas *schlieren*) que surgem de regiões que refratam a luz diferentemente. Depois que as *schlieren* desaparecerem, invertemos o balão mais algumas vezes para assegurar a completa homogeneização.

O vidro é notório por *adsorver* traços de substâncias químicas – especialmente cátions. A **adsorção** é o processo em que uma substância adere à superfície. (Ao contrário, a **absorção** é o processo em que uma substância é retida dentro de outra, como a água é retida por uma esponja.) Para trabalhos criteriosos, devemos fazer uma **lavagem ácida** na vidraria para substituir as pequenas concentrações de cátions na superfície por H^+. Para fazer isso, deixamos o equipamento de vidro, previamente limpo, de molho em uma solução de HCl ou HNO_3 3-6 M (em uma capela) por >1 h, seguido de várias lavagens com água destilada e finalmente deixamos de molho em água destilada. O HCl pode ser reutilizado várias vezes, desde que ele só seja usado para a limpeza de vidraria. A lavagem ácida é especialmente apropriada para vidraria nova, que sempre se considera como estando não limpa. O balão volumétrico de polipropileno na Figura 2-10*b* é projetado para a análise de traços (concentrações de partes por bilhão), na qual o analito pode ser perdido por adsorção nas paredes de um frasco de vidro.

Adsorção: uma substância se liga sobre a superfície
Absorção: uma substância se liga internamente

Como exemplo, ácido nítrico de alta pureza foi transferido de uma pipeta que tinha sido lavada normalmente sem ácido e de outra que tinha sido lavada com ácido. O nível dos elementos de transição Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn no ácido transferido pela pipeta lavada com ácido ficou abaixo do nível de detecção de 0,01 ppb (0,01 ng/g). A concentração de cada elemento de transição no ácido transferido pela pipeta que não tinha sido lavada com ácido estava no intervalo de 0,5 a 9 ppb.[7]

Pergunte a Você Mesmo

2-C. Como você poderia utilizar um balão volumétrico para preparar 250,00 mL de K_2SO_4 0,150 0 M?

2-6 Pipetas e Seringas

Pipetas são utilizadas para transferir volumes conhecidos de líquidos. A *pipeta aferida*, ou *pipeta volumétrica*, na Figura 2-9, é calibrada para transferir um volume fixo. A última gota de líquido não é drenada da pipeta e *não deve ser soprada*. A *pipeta graduada* é calibrada para transferir um volume variável, que é a diferença entre os volumes inicial e final. Uma pipeta graduada poderia ser utilizada para transferir 5,6 mL começando a transferência na marca de 1 mL e terminando na marca de 6,6 mL.

Não sopre a última gota de uma pipeta volumétrica.

Uma pipeta volumétrica é mais precisa do que uma pipeta graduada. As tolerâncias para as pipetas volumétricas da Classe A (o grau mais preciso) na Tabela 2-3 são os erros permitidos no volume que é realmente transferido.

Marca de aferição

(a)

(b)

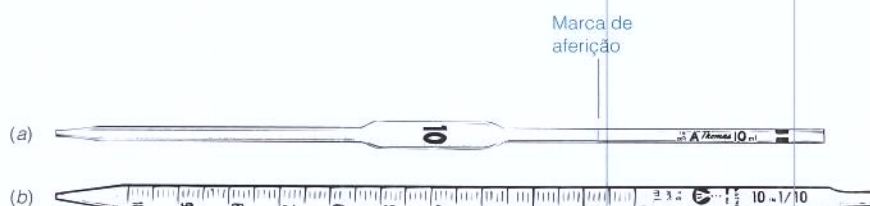
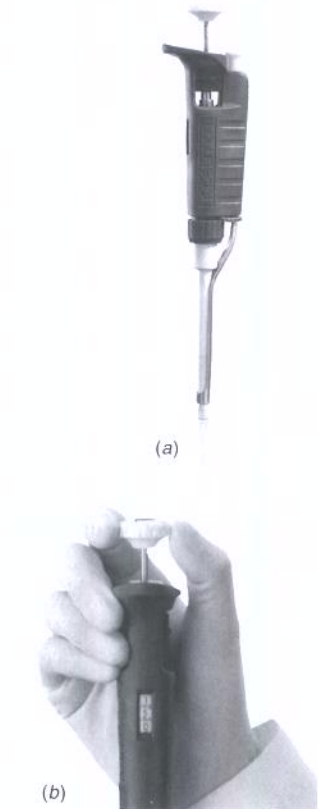



Figura 2-9 (*a*) Pipeta volumétrica. Não sopre a última gota. (*b*) Pipeta graduada. (Mohr) [A. H. Thomas Co., Philadelphia, PA.]

Tabela 2-3 Tolerâncias das pipetas volumétricas da Classe A

Volume (mL)	Tolerância (mL)
0,5	±0,006
1	±0,006
2	±0,006
3	±0,01
4	±0,01
5	±0,01
10	±0,02
15	±0,03
20	±0,03
25	±0,03
50	±0,05
100	±0,08

Exatidão: diferença entre o volume transferido e o volume desejado
Precisão: reprodutibilidade de transferências sucessivas

Utilizando uma Pipeta Volumétrica

Com uma pera de borracha, *e não a boca*, aspiramos o líquido acima da marca de calibração. É uma boa ideia descartar um ou mais volumes da pipeta de líquido para remover traços de reagentes que foram usados anteriormente na pipeta. Após encher a pipeta pela terceira vez, ultrapassando a marca de calibração, rapidamente retiramos a pera e colocamos o dedo indicador sobre a entrada de ar da pipeta. Pressionar cuidadosamente a pipeta contra o fundo do recipiente, ao remover a pera de borracha, ajuda a prevenir que o líquido escorra para baixo da marca enquanto colocamos o dedo no lugar da pera de borracha. Enxugamos o excesso de líquido na parte externa da pipeta com um pano limpo. *Tocamos a ponta da pipeta na parte lateral interna de um béquer* e escoamos o líquido até que a base do menisco atinja o centro da marca de aferição, como mostrado na Figura 2-8. Encostar a pipeta na parede do béquer permite que o líquido escoe da pipeta sem que fique alguma gota de líquido suspensa na ponta da pipeta quando o menisco atingir a marca de aferição.

Transferimos a pipeta para o recipiente receptor desejado e, *com a ponta da pipeta sendo mantida encostada na parede do recipiente*, deixamos o líquido escoar. Depois que o líquido terminar de escoar, mantemos a pipeta encostada na parede do recipiente por alguns segundos para garantir que todo o líquido escoou. *Não sopre a última gota*. A pipeta deve ser mantida na vertical ao final da transferência. Quando terminarmos de usar a pipeta, esta deverá ser lavada com água destilada ou colocada de molho em um lavador de pipetas até que ela esteja limpa. As soluções não devem secar dentro da pipeta, pois remover resíduos secos de dentro de uma pipeta é muito difícil.

Micropipetas

Uma micropipeta (Figura 2-10) é utilizada para transferir volumes entre 1 e 1000 μL (1 μL = 10^{-6} L) com as exatidões dadas na Tabela 2-4. O líquido fica contido em uma ponteira plástica descartável. Micropipetas podem ter um tubo de metal em seu interior que pode ser corroído pela pipetagem de ácidos voláteis, tais como o HCl concentrado. A corrosão diminui lentamente a precisão da pipeta.

Para utilizar uma micropipeta, colocamos uma ponteira nova e a ajustamos firmemente contra o tubo da pipeta. As ponteiras são armazenadas em pacotes ou em caixas com suportes, de forma que você não manipule (e contamine) suas pontas com os dedos. Ajuste o volume desejado com o seletor no topo da pipeta. Apertamos o êmbolo até a primeira trava, que corresponde ao volume que foi selecionado. Mantenha a pipeta na *posição vertical* e mergulhe-a na solução do reagente, numa profundidade de aproximadamente 3-5 mm, e lentamente solte o êmbolo para aspirar o líquido. Retire a ponteira do líquido, deslizando-a ao longo da parede do recipiente para remover o líquido da parte externa da ponteira. Para transferir o líquido existente dentro da micropipeta encostamos a ponteira na parede do frasco receptor e suavemente apertamos o êmbolo até a primeira trava. Após esperar alguns segundos para permitir que o líquido escorra das paredes internas da ponteira, apertamos o êmbolo para

(*a*)

(*b*)

Figura 2-10 (*a*) Micropipeta com ponteira plástica descartável. (*b*) Seletor de volume de uma micropipeta indicando uma seleção de 150 μL. [Rainin Instrument Co., Emeryville, CA.]

Tabela 2-4 Exatidão (%) de micropipetas

Volume da pipeta (μL)	A 10% do volume da pipeta	A 100% do volume da pipeta	Volume da pipeta (μL)	Exatidão (%)
	Volume ajustável		*Volume fixo*	
2	±8	±1,2	10	±0,8
10	±2,5	±0,8	25	±0,8
25	±4,5	±0,8	100	±0,5
100	±1,8	±0,6	500	±0,4
300	±1,2	±0,4	1000	±0,3
1000	±1,6	±0,3		

A precisão é normalmente 2-3 vezes menor (melhor) do que a exatidão de uma pipeta.
FONTE: Hamilton Co., Reno, NV.

Figura 2-11 Seringa Hamilton com um volume de 1 μL e divisões de 0,01 μL sobre o corpo de vidro. [Cortesia da Hamilton Co., Reno, NV.]

além da trava, de modo a transferir o líquido residual da ponteira. Uma boa maneira de se limpar uma ponteira nova é encher a pipeta com o reagente que será utilizado, de duas a três vezes, descartando-se a cada vez o líquido. A ponteira usada deve ser descartada, ou, caso vá ser usada novamente, ela deve ser cuidadosamente lavada com água destilada, utilizando-se um frasco-lavador. Quando você utilizar um frasco-lavador nunca toque a ponta do frasco-lavador em nada para evitar sua contaminação.

O volume do líquido que é aspirado para dentro da ponteira depende do ângulo e da profundidade, em relação à superfície da solução, em que se mantém a ponteira durante seu enchimento. Com o desgaste das partes internas, a precisão e a exatidão de uma micropipeta podem diminuir de uma *ordem de magnitude* (um fator de 10). As micropipetas precisam sofrer periodicamente limpeza, troca de selo e lubrificação. Você pode verificar seu desempenho através da quantidade de água transferida pela pipeta. É recomendada a calibração mensal das pipetas para identificar as que necessitam de reparo.

Uma *seringa* de microlitro, como a da Figura 2-11, transfere volumes de 1 a 500 μL e possui exatidão e precisão próximas de 1%. Antes de usar uma seringa deve-se encher e descartar seu volume várias vezes com o líquido que será utilizado. Esta operação é feita de modo a lavar as paredes do vidro e remover as bolhas de ar do corpo da seringa. A agulha metálica é atacada por ácidos fortes e, por isso, poderá contaminar de forma acentuada soluções ácidas com ferro.

Quando você utilizar um frasco-lavador, *nunca* toque sua ponta em nada.

Pergunte a Você Mesmo

2-D. Qual é a mais exata, uma pipeta volumétrica ou uma pipeta graduada? Qual é a incerteza, em microlitros, quando você transfere **(a)** 10 μL **(b)** 100 μL utilizando uma micropipeta ajustável de 100 μL?

2-7 Filtração

Na **análise gravimétrica**, a massa do produto de uma reação é medida para determinar quanto de um constituinte está presente. Os precipitados, que são utilizados na análise gravimétrica, são obtidos por filtração, depois são lavados e, por último, secos. A maioria dos precipitados é coletada em um *funil de vidro sinterizado* (também chamado de cadinho filtrante de Gooch) com sucção para acelerar a filtração (Figura 2-12). A placa porosa de vidro no funil permite

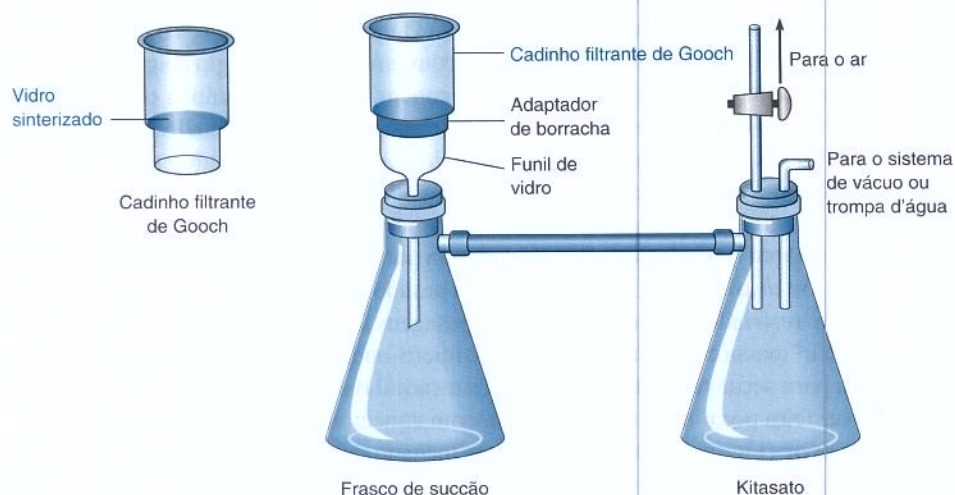
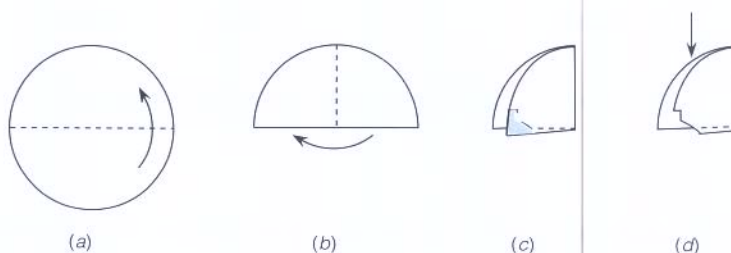



Figura 2-12 Filtração com um cadinho filtrante de Gooch que possui um disco de vidro poroso (*sinterizado*) através do qual o líquido pode passar. Uma sucção pode ser aplicada por um sistema de vácuo ou por uma *trompa d'água*, que usa um fluxo de água para criar o vácuo. O kitasato (em inglês *trap*) previne o refluxo do filtrado para dentro do sistema de vácuo e o refluxo da água da trompa d'água para o frasco de sucção.

Figura 2-13 Dobra de papel de filtro para um funil cônico. (*a*) Dobre o papel ao meio e (*b*) dobre-o ao meio novamente. (*c*) Corte um canto, para acomodar melhor o papel no funil. (*d*) Abra o lado que não foi cortado quando for ajustar o papel ao funil.

que o líquido passe, mas retém os sólidos. Estão disponíveis filtros com poros grandes, médios e finos para coletar precipitados com tamanho de partículas grande, médio ou pequeno. Quanto mais fino o filtro, mais lenta é a filtração. O funil vazio é primeiramente seco a 110°C e pesado. Após coletar o sólido e ser seco novamente, o funil com seu conteúdo é pesado uma segunda vez para determinar a massa do sólido.

O líquido no qual a substância precipita ou cristaliza é chamado de **água-mãe**. O líquido que passa pelo filtro é chamado de **filtrado**.

Em alguns procedimentos gravimétricos, a **calcinação** (aquecimento a alta temperatura através de um bico de Bunsen ou um forno) é usada para converter um precipitado em um composto de composição conhecida. Por exemplo, o Fe^{3+} precipita como $Fe(OH)_3$ hidratado com composição variável. A calcinação converte-o em Fe_2O_3 antes de ser pesado. Quando um precipitado gravimétrico deve ser calcinado ele é coletado em um **papel de filtro sem cinzas**, que deixa um pequeno resíduo quando queimado.

Para usar o papel de filtro em um funil cônico de vidro dobramos o papel em quartos, retiramos um dos cantos (para permitir uma firme adaptação ao funil) e colocamos o papel no funil (Figura 2-13). O papel deve ajustar-se perfeitamente e ser molhado com uma pequena quantidade de água destilada. Quando o líquido é despejado no funil uma coluna de líquido sem interrupção deverá encher a haste do funil. O peso do líquido na haste do funil ajuda a acelerar a filtração.

Figura 2-14 Filtrando um precipitado.

Para filtrar, vertemos a lama do precipitado e a água-mãe para dentro do funil com o auxílio de um bastão de vidro para evitar respingos (Figura 2-14). (Uma *lama* é uma suspensão de um sólido em um líquido.) As partículas aderidas ao béquer ou ao bastão podem ser desprendidas com um **policial de borracha**, que é um bastão de vidro com um pedaço de borracha chato preso a uma de suas pontas. Usamos um jato do líquido apropriado de lavagem, contido em um frasco-lavador, para transferir as partículas que estão na borracha e no vidro para o filtro. Caso o precipitado vá ser calcinado, as partículas que permanecem no béquer podem ser retiradas esfregando-se um pequeno pedaço de papel de filtro umedecido sobre elas e colocando este dentro do funil, para ser calcinado junto com o restante do precipitado.

2-8 Secagem

Reagentes, precipitados e vidraria são geralmente secos em uma estufa a 110°C. (Alguns produtos químicos necessitam de outras temperaturas.) Qualquer coisa que se coloque na estufa deve ser rotulada. Utilizamos um béquer coberto com um vidro de relógio (Figura 2-15) para diminuir a contaminação por poeira durante a secagem. É uma boa prática cobrir todos os recipientes que estão sobre a bancada para prevenir contaminação por poeira.

Figura 2-15 Utilize um vidro de relógio como cobertura, para proteger da poeira, enquanto reagentes ou cadinhos secam na estufa.

Medimos a massa de um precipitado gravimétrico pela pesagem de um cadinho filtrante vazio e seco, antes do procedimento, e pela pesagem do mesmo cadinho com o produto seco após o procedimento. Para pesar o cadinho vazio inicialmente fazemos com que ele atinja uma "massa constante" através da secagem em estufa por 1 h ou mais, seguida do resfriamento por 30 min em um *dessecador*. O cadinho é então pesado e aquecido novamente por 30 min. Novamente ele é resfriado e pesado. Quando as pesagens sucessivas variarem de $\pm 0{,}3$ mg, o cadinho atingiu a "massa constante". Um forno de micro-ondas pode ser usado no lugar de uma estufa elétrica para secar reagentes, precipitados e cadinhos. Como sugestão, o aquecimento inicial pode ser feito por um período de 4 min, com aquecimentos subsequentes de 2 min.

Um **dessecador** (Figura 2-16) é um recipiente fechado que contém um agente de secagem chamado **dessecante**. A tampa é engraxada para que feche de forma hermética. O dessecan-

Figura 2-16 (*a*) Dessecador usual. (*b*) Dessecador a vácuo, que pode ser evacuado pela saída lateral na tampa e então selado pela rotação da junta que contém a saída. A secagem é mais eficiente à baixa pressão. Agentes de secagem (*dessecantes*) são colocados no fundo de cada dessecador, abaixo do disco de porcelana perfurado. [A. H. Thomas Co., Philadelphia, PA.]

te é colocado abaixo do disco perfurado, na parte de baixo do dessecador. Os dessecantes comuns, na ordem decrescente aproximada de suas eficiências, são perclorato de magnésio ($Mg(ClO_4)_2$) > óxido de bário (BaO) ≈ alumina (Al_2O_3) ≈ pentóxido de fósforo (P_4O_{10}) >> cloreto de cálcio ($CaCl_2$) ≈ sulfato de cálcio ($CaSO_4$, chamado Drierita) ≈ sílica gel (SiO_2). Depois de posicionar um objeto quente dentro do dessecador, deixe a tampa entreaberta por um minuto até que o objeto tenha se resfriado ligeiramente. Esta prática previne que a tampa seja projetada quando o ar no interior se aquece. Para abrir o dessecador, deslize a tampa lateralmente em vez de tentar puxá-la para cima.

2-9 Calibração de Vidraria Volumétrica

A vidraria volumétrica pode ser calibrada para medir o volume que realmente está contido ou é transferido por uma peça particular de equipamento. A calibração é feita pela medição da massa de água contida ou transferida e utilizando a Tabela 2-5 para converter massa em volume:

$$\text{Volume real} = (\text{massa de água}) \times (\text{fator de correção da Tabela 2-5}) \qquad (2\text{-}2)$$

Para calibrar uma pipeta volumétrica de 25 ml, primeiramente pesamos um pesa-filtro vazio como o mostrado na Figura 2-15. Então, enchemos a pipeta até a marca de aferição com água destilada, adicionamos a água da pipeta para dentro do pesa-filtro e colocamos a tampa para evitar evaporação. Pesamos o pesa-filtro novamente para encontrar a massa da água transferida pela pipeta. Utilizamos a Equação 2-2 para converter massa em volume.

Tabela 2-5 Fatores de correção para calibrações volumétricas

Temperatura (°C)	Fator de correção (mL/g)[a]
15	1,002 0
16	1,002 1
17	1,002 3
18	1,002 5
19	1,002 7
20	1,002 9
21	1,003 1
22	1,003 3
23	1,003 5
24	1,003 8
25	1,004 0
26	1,004 3
27	1,004 6
28	1,004 8
29	1,005 1
30	1,005 4

a. Os fatores de correção são baseados na massa específica da água e estão corrigidos para o empuxo através da Equação 2-1.

Exemplo **Calibração de uma Pipeta**

Um pesa-filtro vazio tem a massa de 10,283 g. Após adicionar a água proveniente de uma pipeta de 25 mL, a massa foi de 35,225 g. A temperatura do laboratório era de 23°C. Encontre o volume de água transferido pela pipeta.

SOLUÇÃO A massa de água é 35,225 – 10,283 = 24,942 g. Utilizando a Equação 2-2 e a Tabela 2-5, o volume de água é (24,942 g)(1,003 5 mL/g) = 25,029 mL.

Teste a Você Mesmo Se a temperatura fosse 29°C e a massa de água 24,942 g, que volume teria sido transferido? (**Resposta:** 25,069 mL)

Pergunte a Você Mesmo

2-E. Uma pipeta de 10 mL transferiu 10,000 0 g de água a 15°C para um pesa-filtro. Qual é o volume real da pipeta?

2-10 Métodos de Preparação de Amostras

Na carta de processos analíticos do Boxe 0-1, uma amostra de laboratório homogênea deve ser preparada a partir de uma amostra global representativa. Você pode homogeneizar os sólidos triturando-os, até se tornarem um pó fino, com um **gral e um pistilo** (Figura 2-17) ou dissolvendo toda a amostra.

Dissolvendo Materiais Inorgânicos com Ácidos Fortes

HCl	ácido clorídrico
HBr	ácido bromídrico
HF	ácido fluorídrico
H_3PO_4	ácido fosfórico
H_2SO_4	ácido sulfúrico
HNO_3	ácido nítrico

O HF é extremamente prejudicial ao toque ou à respiração. Enxágue a área afetada com água, cubra a pele com gluconato de cálcio (ou outro sal de cálcio) e procure assistência médica.

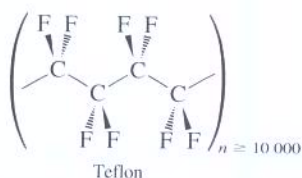
Os ácidos HCl, HBr, HF, H_3PO_4 e H_2SO_4 diluídos dissolvem a maioria dos metais (M) através da reação

$$M(s) + nH^+(aq) \xrightarrow{\text{calor}} M^{n+}(aq) + \frac{n}{2}H_2(g)$$

Muitas outras substâncias inorgânicas também podem ser dissolvidas. Alguns ânions reagem com H^+ para formar produtos **voláteis** (espécies que evaporam facilmente), que são perdidos de soluções quentes em recipientes abertos. Exemplos incluem carbonato ($CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$) e sulfeto ($S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S\uparrow$). O ácido clorídrico a quente dissolve os silicatos encontrados na maioria das rochas. O HF também ataca o vidro, então é empregado em recipientes de Teflon, polietileno, prata ou platina. O Teflon é inerte ao ataque da maioria dos produtos químicos e pode ser utilizado até a temperatura de 260°C.

Teflon é um *polímero* (uma cadeia de unidades que se repetem) com a estrutura

$$\left(-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-\right)_{n\,\approx\,10\,000}$$

Teflon

Os átomos de carbono estão no plano da página. A ligação em cunha sólida é uma ligação vindo na sua direção, e a ligação em cunha tracejada é uma ligação indo para trás do plano da página.

As substâncias que não se dissolvem nos ácidos anteriores podem se dissolver pela oxidação por HNO_3 ou por H_2SO_4 concentrado. O ácido nítrico dissolve a maioria dos metais, mas não o Au e a Pt, que se dissolvem na mistura HCl:HNO_3 3:1 (vol:vol), chamada de *aqua regia*.

A dissolução ácida é convenientemente realizada em uma **bomba** revestida de Teflon (um recipiente selado, Figura 2-18) em um forno de micro-ondas que aquece seu conteúdo a 200°C em um minuto. A bomba não pode ser feita de metal, que absorve as micro-ondas. A bomba deve ser resfriada antes de ser aberta para evitar a perda de produtos voláteis.

Fusão

As substâncias inorgânicas que não se dissolvem em ácidos normalmente podem ser dissolvidas em um **fundente** inorgânico, suficientemente quente para ser fundido. Exemplos são o tetraborato de lítio ($Li_2B_4O_7$) e o hidróxido de sódio (NaOH). Misturamos a amostra, finamente moída, com uma de massa de fundente sólido, que corresponde de 2 a 20 vezes a

Figura 2-17 Gral e pistilo. O gral é a base e o pistilo é a ferramenta de trituração. A ágata é muito dura e cara. Os grals de porcelana, mais baratos, são largamente utilizados, mas eles são porosos e facilmente riscados. Essas propriedades podem levar à contaminação da amostra por partículas de porcelana ou por traços de amostras anteriores incorporadas na porcelana. [Thomas Scientific, Swedesboro, NJ.]

Figura 2-18 Bomba de digestão de micro-ondas revestida de Teflon. Um vaso típico de 23 mL pode ser utilizado para digerir algo como 1 g de material inorgânico (ou 0,1 g de material orgânico, que libera grandes quantidades de CO_2 gasoso) em quantidades tais como 15 mL de ácido concentrado. O compartimento externo mantém sua integridade até 150°C, mas raramente atinge temperaturas acima de 50°C. Se a pressão interna exceder 80 bar, a tampa se deforma e libera o excesso de pressão. [Parr Instrument Co., Moline, IL.]

massa da amostra, e **fundimos** (derretemos) a mistura em um cadinho de liga platina-ouro a uma temperatura entre 300°C e 1200°C, em um forno ou através de um bico de Bunsen. Quando a amostra se tornar homogênea o fundente derretido é vertido cuidadosamente em um béquer contendo HNO_3 aquoso a 10% em massa, de modo a dissolver o produto.

Digestão de Substâncias Orgânicas

Para analisar N, P, halogênios (F, Cl, Br, I) e metais em um composto orgânico, inicialmente decompomos o composto por combustão (descrita na Seção 7-4) ou por *digestão*. Na **digestão** uma substância é decomposta e dissolvida em um líquido reativo. Para isso, adicionamos ácido sulfúrico ou uma mistura de H_2SO_4 e HNO_3 à substância orgânica e aquecemos suavemente (ou aquecemos em uma bomba de micro-ondas) por 20 min até que toda a substância tenha se dissolvido e a solução tenha uma aparência totalmente negra. Após o resfriamento, eliminamos a cor negra pela adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou HNO_3 e aquecemos novamente. Analisamos a amostra decomposta após a digestão.

Extração

Na **extração** o analito é dissolvido em um solvente que não dissolve inteiramente a amostra e que não decompõe o analito. Em uma extração típica de pesticidas do solo, uma mistura de solo com os solventes acetona e hexano é colocada em uma bomba revestida de Teflon que é aquecida por micro-ondas a 150°C. Esta temperatura é de 50° a 100° maior do que os pontos de ebulição dos solventes individuais em um frasco aberto à pressão atmosférica. Os pesticidas solúveis se dissolvem, mas a maioria dos resíduos do solo se mantém insolúvel. Para completar a análise, analisamos a solução por cromatografia, que é descrita do Capítulo 21 ao 23.

Pergunte a Você Mesmo

2-F. Sulfeto de chumbo (PbS) é um sólido preto levemente solúvel em água, mas que se dissolve em HCl concentrado. Se tal solução é evaporada até a secura, cristais brancos cristalinos de cloreto de chumbo ($PbCl_2$) se formam. O que aconteceu ao sulfeto?

Equação Importante

Empuxo $$m = m'\left(1 - \frac{d_a}{d_w}\right)\bigg/\left(1 - \frac{d_a}{d}\right)$$

m = massa verdadeira; m' = massa medida no ar
d_a = massa específica do ar (0,001 2 g/mL em aproximadamente 1 bar e 25°C)
d_w = massa específica dos pesos da balança (8,0 g/mL)
d = massa específica do objeto a ser pesado

Termos Importantes

absorção
adsorção
água-mãe
análise gravimétrica
balança eletrônica
balança mecânica
balão volumétrico
bomba
bureta
calcinação
dessecador
dessecante
digestão
empuxo
erro de paralaxe
extração
filtrado
fundente
fusão
gral e pistilo
higroscópico
lavagem ácida
menisco
papel de filtro sem cinzas
pipeta
policial de borracha
química verde
tara
volátil

Problemas

2-1. O que significam os símbolos TD e TC marcados sobre um balão volumétrico?

2-2. Quando é preferível utilizar um balão volumétrico de plástico no lugar de um balão de vidro?

2-3. Qual é o propósito do kitasato na Figura 2-12? O que faz um vidro de relógio na Figura 2-15?

2-4. Faça a distinção entre absorção e adsorção. Quando você aquece uma vidraria em estufa de secagem, você está removendo a água absorvida ou adsorvida?

2-5. Qual é a diferença entre digestão e extração?

2-6. Qual é a massa real de água se a massa medida no ar é 5,397 4 g?

2-7. O pentano (C_5H_{12}) é um líquido com uma massa específica de 0,626 g/mL. Encontre a massa real do pentano quando a massa pesada no ar é 14,82 g.

2-8. O óxido férrico (Fe_2O_3, massa específica = 5,24 g/mL) obtido através da calcinação no ar atmosférico de um precipitado gravimétrico pesou 0,296 1 g. Qual é a massa real no vácuo?

2-9. Você foi recrutado pelo seu professor para trabalhar em seu laboratório para ajudá-lo a ganhar o Prêmio Nobel. É essencial que você trabalhe tão exatamente quanto possível. Em vez de utilizar os volumes indicados na vidraria no laboratório, você decide calibrar cada uma das peças. Um balão volumétrico de 10 mL vazio pesou 10,263 4 g. Quando cheio até a marca com água destilada a 20°C ele pesou 20,214 4 g. Qual é o volume real do balão?

2-10. A água de uma pipeta de 5 mL foi transferida para um pesa-filtro, cuja massa do frasco vazio era de 9,974 g, para dar uma nova massa de 14,974 g a 26°C. Ache o volume da pipeta.

2-11. Água foi transferida de uma bureta entre as marcas de 0,12 e de 15,78 mL. O volume aparente foi de 15,78 – 0,12 = 15,66 mL. Medida no ar a 25°C a massa de água transferida foi de 15,569 g. Qual era o volume real?

2-12. O vidro é uma fonte notória de contaminação de íons metálicos. Três recipientes de vidro foram triturados e peneirados para separar pedaços de 1 mm.[8] Para ver quanto Al^{3+} pode ser extraído, 200 mL de uma solução de EDTA 0,05 M foram agitados com 0,50 g de partículas de vidro de ~1 mm em um balão de polietileno. O conteúdo total de Al no vidro, medido após completa dissolução de parte do vidro em HF 48% com aquecimento por micro-ondas, foi de 0,80% (m/m). Qual fração do Al foi extraída do vidro pelo EDTA?

Procedimento de Referência: Calibrando uma Bureta de 50 mL

Este procedimento diz como construir um gráfico como o da Figura 3-2 para converter o volume medido transferido por uma bureta para o volume real que foi transferido a 20°C.

0. Meça a temperatura do laboratório. A água destilada para este experimento precisa estar na temperatura ambiente.

1. Encha a bureta com água destilada e elimine qualquer bolha de ar para fora da ponteira da bureta. Veja se a bureta transfere a água sem deixar gotas sobre as paredes internas. Se gotas são deixadas, limpe a bureta com sabão e água ou a deixe de molho em uma solução de limpeza.[5] Ajuste o menisco para estar em 0,00 mL, ou ligeiramente abaixo, e toque a ponta da bureta no béquer para remover qualquer gota de água suspensa. Deixe a bureta em repouso por 5 min enquanto você pesa um balão de 125 mL dotado de tampa de borracha. (Segure o balão com uma toalha de papel para evitar que impressões digitais alterem a sua massa.) Se o nível do líquido na bureta foi alterado, coloque a rolha e repita o procedimento. Anote o nível do líquido.

2. Transfira aproximadamente 10 mL de água, com uma velocidade <20 mL/min para dentro do balão aferido, e tampe-o firmemente para evitar evaporação. Espere 30 s para que o filme de líquido sobre as paredes escoe antes de ler a bureta. Estime todas as medidas em 0,01 mL. Pese o balão novamente para determinar a massa da água transferida.

3. Drene a bureta de 10 a 20 mL e meça a massa de água transferida. Repita o procedimento para 30, 40 e 50 mL. Então, faça o procedimento completo (10, 20, 30, 40 e 50 mL) uma segunda vez.

4. Utilize a Tabela 2-5 para converter a massa de água no volume transferido. Repita qualquer conjunto duplicado de correções de bureta que não estiverem de acordo em até 0,04 mL. Prepare um gráfico de calibração, como o da Figura 3-2, mostrando o fator de correção para cada intervalo de 10 mL.

Exemplo — Calibração de uma Bureta

Quando se transfere líquido de uma bureta a 24°C observam-se os seguintes valores:

Leitura final	10,01	10,08 mL
Leitura inicial	0,03	0,04
Diferença	9,98	10,04 mL
Massa	9,984	10,056 g
Volume real transferido	10,02	10,09 mL
Correção	+0,04	+0,05 mL
Correção média	+0,045 mL	

Para calcular o volume real transferido quando 9,984 g de água são transferidas, a 24°C, utilize o fator de correção 1,003 8 mL/g da Tabela 2-5. Encontramos que 9,984 g ocupam (9,984 g)(1,003 8 mL/g) = 10,02 mL. A correção média para os dois conjuntos de dados é de +0,045 mL.

Para obter fatores de correção para volumes maiores do que 10 mL, adicione as massas sucessivas de água que são coletadas no frasco. Admita que as seguintes massas foram medidas:

	Intervalo de volume (mL)	Massa transferida (g)
	0,03–10,01	9,984
	10,01–19,90	9,835
	19,90–30,06	10,071
Soma	30,03 mL	29,890 g

O volume total de água transferida é (29,890 g)(1,003 8 mL/g) = 30,00 mL. Como o volume indicado pela bureta é de 30,03 mL, a correção da bureta em 30 mL é –0,03 mL.

Qual o significado desta correção? Admita que os resultados da Figura 3-2 se aplicam à sua bureta. Se a titulação começa em 0,04 mL e termina em 29,43 mL, foram transferidos 29,39 mL se a bureta estiver correta. A Figura 3-2 indica que a bureta transfere 0,03 mL a menos do que é indicado; logo, somente 29,36 mL foram realmente transferidos. Para utilizar a curva de calibração, todas as titulações devem começar o mais próximo possível de 0,00 mL, ou as leituras, inicial e final, devem ser corrigidas. Sempre que esta bureta for utilizada, as leituras devem ser corrigidas pela curva de calibração da bureta.

Notas e Referências

1. R. J. Lewis, Sr., *Hazardous Chemicals Desk Reference*, 5th ed. (New York: Wiley, 2002); P. Patnaik, *A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances*, 2nd ed. (New York: Wiley, 1999); G. Lunn and E. B. Sansone, *Destruction of Hazardous Chemicals in the Laboratory* (New York: Wiley, 1994); and M. A. Armour, *Hazardous Laboratory Chemical Disposal Guide*, 2nd ed. (Boca Raton, FL: CRC Press, 1996).

2. P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice* (New York: Oxford University Press, 1998); M. C. Cann and M. E. Connelly, *Real-World Cases in Green Chemistry* (Washington, DC: American Chemical Society, 2000); M. Lancaster, *Green Chemistry: An Introductory Text* (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002); C. Baird and M. Cann, *Environmental Chemistry*, 3rd ed. (New York: W. H. Freeman and Company, 2005); J. E. Girard, *Principles of Environmental Chemistry* (Sudbury, MA: Bartlett, 2005); B. Braun, R. Charney, A. Clarens, J. Farrugia, C. Kitchens, C. Lisowski, D. Naistat, and A. O'Neil, *J. Chem. Ed.* **2006**, *83*, 1126.

3. J. M. Bonicamp, *J. Chem. Ed.* **2002**, *79*, 476.

4. Vídeos ilustrando técnicas básicas de laboratório estão disponíveis no *Journal of Chemical Education* em http://jchemed.chem.wisc.edu/ e também em www.academysavant.com.

5. Prepare uma solução de limpeza dissolvendo 36 g de peroxidissulfato de amônio, $(NH_4)_2S_2O_8$, em 2,2 L ("um galão") de ácido sulfúrico 98% em massa, em um frasco *tampado frouxamente*. Adicione peroxidissulfato de amônio a cada poucas semanas para manter o poder oxidante. EOSULF é uma solução de limpeza alternativa para remover proteínas e outros resíduos da vidraria de laboratório de bioquímica. EOSULF contém o quelante de metais EDTA e um detergente sulfonato. Ele pode ser seguramente despejado no esgoto. [P. L. Manske, T. M. Stimpfel, and E. L. Gershey, *J. Chem. Ed.* **1990**, *67*, A280.]

6. M. M. Singh, C. McGowan, Z. Szafran, and R. M. Pike, *J. Chem. Ed.* **1998**, *75*, 371; *J. Chem. Ed.* **2000**, *77*, 625.

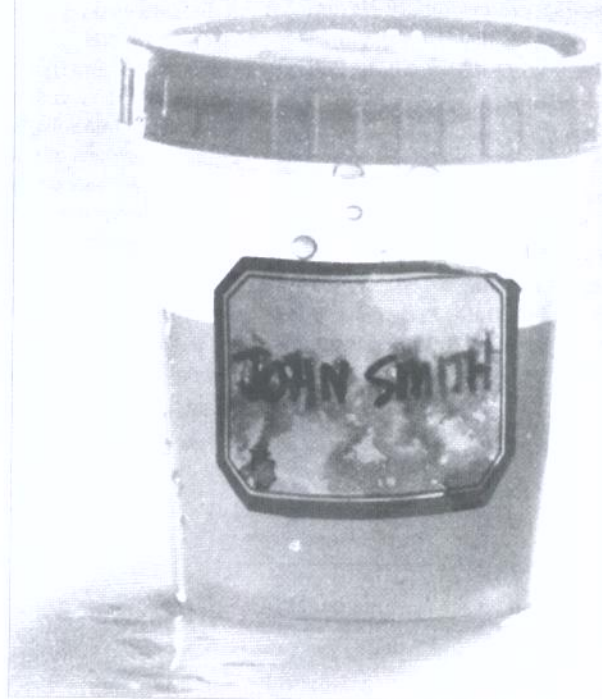
7. R. H. Obenauf and N. Kocherlakota, *Spectroscopy Applications Supplement*, March 2006, p. 12.

8. D. Bohrer, P. Cícero do Nascimento, P. Martins, and R. Binotto, *Anal. Chim. Acta* **2002**, *459*, 267.

Leitura Complementar

H. M. Kanare, *Writing the Laboratory Notebook* (Washington, DC: American Chemical Society, 1985).

Erro Experimental

O laboratório entregou os resultados: John Smith está grávido.

Cortesia Companhia 3M. St. Paul. MN.

Alguns erros de laboratório são mais óbvios do que outros, mas existe um erro associado a todas as medidas. Não é possível medir-se o valor "real" do que quer que seja. O melhor que se pode fazer numa análise química é aplicar cuidadosamente a técnica que a experiência nos indica como a mais confiável. A repetição de um método de medida várias vezes nos indica a reprodutibilidade (*precisão*) da medida. Quando uma mesma grandeza é medida através de métodos diferentes e os resultados obtidos concordam entre si temos confiança nesses resultados, o que significa que estamos próximos do valor "real" (*exatidão*).

CAPÍTULO 3

Ferramentas de Matemática

Vamos admitir que a massa específica de um mineral tenha sido determinada, medindo-se a sua massa (4,635 ± 0,002 g) e o seu volume (1,13 ± 0,05 mL). Massa específica é massa por unidade de volume: 4,635 g/1,13 mL = 4,101 8 g/mL. As incertezas nas medidas da massa e do volume são ±0,002 g e ±0,05 mL, mas qual é a incerteza na massa específica calculada? E quantos algarismos significativos devem ser usados para a massa específica? Este capítulo responde a essas questões e introduz as planilhas eletrônicas – uma poderosa ferramenta que será inestimável para você dentro e fora deste curso.

3-1 Algarismos Significativos

O número de **algarismos significativos** é o número mínimo de algarismos necessários para escrever um determinado valor em notação científica sem a perda de exatidão. O número 142,7 tem quatro algarismos significativos, pois pode ser escrito como $1{,}427 \times 10^2$. Se escrevermos $1{,}427\,0 \times 10^2$, subentende-se que é conhecido o valor do dígito após o 7, o que não é o caso para o número 142,7. O número $1{,}427\,0 \times 10^2$, tem, portanto, cinco algarismos significativos.

Algarismos significativos: número mínimo de algarismos necessários para expressar o valor em notação científica sem perda de exatidão.

O número $6{,}302 \times 10^{-6}$ possui quatro algarismos significativos, pois todos os quatro algarismos são necessários. Podemos escrever o mesmo número como 0,000 006 302, que também possui *quatro* algarismos significativos. Os zeros à esquerda do algarismo 6 são utilizados somente para mostrar o número correto de casas decimais. O número 92 500 é ambíguo em relação ao número de algarismos significativos. Ele pode ser representado por uma das seguintes formas:

$9{,}25 \times 10^4$	3 algarismos significativos
$9{,}250 \times 10^4$	4 algarismos significativos
$9{,}250\,0 \times 10^4$	5 algarismos significativos

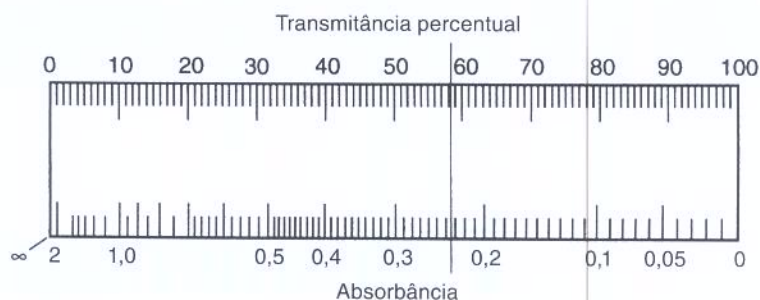
É preferível escrever qualquer um dos três números anteriores, em vez de 92500, para indicar quantos algarismos são realmente conhecidos.

O algarismo zero é significativo quando se encontra (1) no meio de um número ou (2) no final de um número, do lado direito da vírgula decimal.

Os zeros significativos estão representados em **negrito**:

106 0,01**0** 6 0,1**0**6 0,106 **0**

O último algarismo significativo (o mais afastado à direita), num número que foi determinado experimentalmente, terá sempre uma incerteza associada. A incerteza mínima deve ser de ±1 no último algarismo. A escala de um espectrofotômetro Spectronic 20 está desenhada na Figura 3-1. O ponteiro na figura indica um valor de absorbância de 0,234. Dizemos que existem três algarismos significativos, pois os números 2 e 3 são completamente certos e o número 4 é uma estimativa. O valor pode ser lido, por pessoas diferentes, como 0,233 ou 0,235. A transmitância percentual está próxima de 58,3. A escala de transmitância é menor do que a escala de absorbância nesse ponto, portanto há uma maior incerteza no último algarismo

Figura 3-1 Escala de um espectrofotômetro Bausch & Lomb, modelo Spectronic 20. A transmitância percentual é uma escala linear, e a absorbância é uma escala logarítmica.

Interpolação: estime todas as leituras o mais próximo possível do décimo da distância entre as divisões da escala.

da transmitância. Uma estimativa razoável da incerteza pode ser 58,3 ± 0,2. Existem três algarismos significativos no número 58,3.

Ao ler a escala de qualquer instrumento, tente *interpolar* entre as marcas. Tente estimar o décimo mais próximo da distância entre as duas marcas. Assim, numa bureta de 50 mL, que está graduada a cada 0,1 mL, lemos a posição do nível do líquido o mais próximo possível de 0,01 mL. Ao utilizar uma régua graduada em milímetros, estime a distância o mais próximo possível de 0,1 mm.

Pergunte a Você Mesmo

3-A. Quantos algarismos significativos estão presentes em cada um dos números vistos a seguir?
(a) 1,903 0
(b) 0,039 10
(c) $1,40 \times 10^4$

3-2 Algarismos Significativos na Aritmética

Vamos considerar agora quantos algarismos devem existir numa resposta após serem executadas operações aritméticas com seus dados. O arredondamento deve ser feito somente na *resposta final* (não nos resultados parciais), a fim de se evitar a acumulação de erros de arredondamento.

Adição e Subtração

Se os números a serem somados ou subtraídos têm o mesmo número de algarismos, a resposta deve ter o *mesmo número de casas decimais* que os números envolvidos na operação:

$$\begin{array}{r} 1{,}362 \times 10^{-4} \\ +\ 3{,}111 \times 10^{-4} \\ \hline 4{,}473 \times 10^{-4} \end{array}$$

O número de algarismos significativos na resposta pode ser maior ou menor do que o existente nos dados.

$$\begin{array}{r} 5{,}345 \\ +\ 6{,}728 \\ \hline 12{,}073 \end{array} \qquad \begin{array}{r} 7{,}26 \times 10^{14} \\ -\ 6{,}69 \times 10^{14} \\ \hline 0{,}57 \times 10^{14} \end{array}$$

Se os números a serem somados não possuírem o mesmo número de algarismos significativos, a resposta estará limitada pelo número que tem o menor número de algarismos significativos. Por exemplo, no cálculo da massa molecular do KrF_2 a resposta é conhecida somente até a segunda casa decimal, pois estamos limitados pelo conhecimento da massa atômica do Kr.

$$\begin{array}{lr} 18{,}998\,403\,2 & (F) \\ +\ 18{,}998\,403\,2 & (F) \\ +\ 83{,}798 & (Kr) \\ \hline 121{,}794\,\underbrace{806\,4}_{\text{Não significativos}} & \end{array}$$

O número 121,794 806 4 deve ser arredondado para 121,795 na resposta final.

Quando se arredonda um número deve-se observar *todos* os algarismos *além* da última casa decimal desejada. No exemplo anterior, os algarismos 806 4 se situam além da última casa decimal significativa. Em razão de esse número ser maior do que a metade do intervalo até o último algarismo significativo, deve-se arredondar o algarismo 4 para 5 (isto é, arredondamos para cima e obtemos o número 121,795 em vez de arredondarmos para baixo e obtermos o número 121,794). Se os algarismos não significativos forem menores do que a metade do intervalo, devemos arredondar para baixo. Por exemplo, o número 121,794 3 é arredondado para 121,794.

Regras para o arredondamento de números.

Existe uma situação especial, que é quando os algarismos não significativos são exatamente iguais à metade do intervalo. Neste caso arredondamos para o algarismo par mais próximo. Assim, o número 43,55 é arredondado para 43,6, se considerarmos apenas três algarismos significativos. Se mantivermos apenas três algarismos significativos no número $1{,}425 \times 10^{-9}$, ele fica $1{,}42 \times 10^{-9}$. O número $1{,}425\,01 \times 10^{-9}$ é arredondado para $1{,}43 \times 10^{-9}$, pois 501 é maior do que o intervalo para o próximo algarismo. A razão pela qual arredondamos para um algarismo par é evitar o aumento ou a diminuição sistemática dos resultados devido a erros sucessivos de arredondamento. A metade dos arredondamentos será para cima e a outra metade para baixo.

Em adições ou subtrações de números expressos em notação científica, todos os números devem primeiro ser convertidos ao mesmo expoente:

Adição e subtração: expresse todos os números com o mesmo expoente e alinhe todos os números em relação à vírgula decimal. A resposta deve ser arredondada de acordo com o número que tenha o menor número de casas decimais.

$$\begin{array}{r} 1{,}632 \times 10^5 \\ +\ 4{,}107 \times 10^3 \\ +\ 0{,}984 \times 10^6 \\ \hline \end{array} \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{rl} 1{,}632 & \times 10^5 \\ +\ 0{,}041\,07 & \times 10^5 \\ +\ 9{,}84 & \times 10^5 \\ \hline 11{,}51 & \times 10^5 \end{array}$$

A soma $11{,}513\,07 \times 10^5$ é arredondada para $11{,}51 \times 10^5$ porque o número $9{,}84 \times 10^5$ está limitado a duas casas decimais quando todos os números estão expressos em múltiplos de 10^5.

Desafio Mostre que a resposta possui quatro algarismos significativos mesmo que todos os números sejam expressos como múltiplos de 10^4 em vez de 10^5.

Multiplicação e Divisão

Na multiplicação e na divisão estamos limitados normalmente ao número de algarismos contidos no número com menos algarismos significativos:

$$\begin{array}{r} 3{,}26 \times 10^{-5} \\ \times\ 1{,}78 \qquad \\ \hline 5{,}80 \times 10^{-5} \end{array} \qquad \begin{array}{rl} 4{,}317\,9 & \times 10^{12} \\ \times\ 3{,}6 & \times 10^{-19} \\ \hline 1{,}6 & \times 10^{-6} \end{array} \qquad \begin{array}{r} 34{,}60 \\ \div\ 2{,}462\,87 \\ \hline 14{,}05 \end{array}$$

A potência de 10 não influencia em nada o número de algarismos significativos que devem ser mantidos.

Exemplo **Algarismos Significativos na Massa Molecular**

Encontre a massa molecular do $C_{14}H_{10}$ com o número correto de algarismos significativos.

SOLUÇÃO Multiplique a massa atômica do C por 14 e a massa atômica do H por 10 e some os produtos.

$$\begin{array}{rll} 14 \times 12{,}010\,7 = & 168{,}149_8 & \leftarrow \text{6 algarismos significativos, pois 12,010 7 possui 6 algarismos} \\ 10 \times 1{,}007\,94 = & 10{,}079\,4 & \leftarrow \text{6 algarismos significativos, pois 1,007 94 possui 6 algarismos} \\ \hline & 178{,}229_2 & \end{array}$$

Com frequência retemos algarismos extras além dos algarismos significativos para evitar a introdução desnecessária de erros de arredondamento dentro de cálculos sucessivos. Neste livro mostraremos os algarismos não significativos extras como subscritos, como mostrado em $168{,}149_8$.

Uma resposta razoável é 178,229. A massa molecular é limitada a três casas decimais porque o último algarismo significativo em $14 \times 12{,}010\,7 = 168{,}149_8$ é a terceira casa decimal. Frequentemente retemos um algarismo extra (subscrito) além do último algarismo significativo para evitar a introdução de erros de arredondamento em cálculos sucessivos.

Teste a Você Mesmo Encontre a massa molecular do $C_{14}H_{10}O_8$ com o número correto de algarismos significativos. (**Resposta:** 306,224)

Logaritmos e Antilogaritmos

O **logaritmo** na base 10 de n é um número a cujo valor é tal que $n = 10^a$:

Logaritmo de n: $$n = 10^a \text{ significa que } \log n = a \quad (3\text{-}1)$$

$$10^{-3} = \frac{1}{10^3} = \frac{1}{1000} = 0{,}001$$

Por exemplo, 2 é o logaritmo de 100 porque $100 = 10^2$. O logaritmo de 0,001 é –3 porque $0{,}001 = 10^{-3}$. Para encontrar o logaritmo de um número com a sua calculadora digite o número e aperte a função *log*.

Na Equação 3-1 o número n é o **antilogaritmo** de a. Isto é, o antilogaritmo de 2 é 100 porque $10^2 = 100$, e o antilogaritmo de –3 é 0,001 porque $10^{-3} = 0{,}001$. Sua calculadora pode possuir também uma tecla 10^x ou uma tecla *antilog* ou, ainda, uma tecla *INV log*. Para determinar o antilogaritmo de um número, digite-o em sua calculadora e aperte 10^x (ou *antilog* ou *INV log*).

Um logaritmo é composto de uma **característica** e uma **mantissa**. A característica é a parte inteira e a mantissa é a parte decimal:

$$\log 339 = \underbrace{2}_{\text{Característica} = 2}\underbrace{,530}_{\text{Mantissa} = 0,530} \qquad \log 3{,}39 \times 10^{-5} = \underbrace{-4}_{\text{Característica} = -4}\underbrace{,470}_{\text{Mantissa} = 0,470}$$

O número de algarismos na ***mantissa*** do $\log x$ = número de algarismos significativos em x:

$$\log(\underbrace{5{,}403}_{4 \text{ algarismos}} \times 10^{-8}) = -7{,}\underbrace{267\,4}_{4 \text{ algarismos}}$$

O número 339 pode ser escrito como $3{,}39 \times 10^2$. *O número de algarismos na mantissa do log 339 deve ser igual ao número de algarismos significativos existentes em 339.* O logaritmo de 339 é corretamente expresso como 2,530. A *característica*, 2, corresponde ao expoente em $3{,}39 \times 10^2$.

Para verificar que a terceira casa decimal é a última casa significativa, considere os seguintes resultados:

$$10^{2,531} = 340\ (339{,}6)$$
$$10^{2,530} = 339\ (338{,}8)$$
$$10^{2,529} = 338\ (338{,}1)$$

Os números entre parênteses são os resultados antes do arredondamento para três algarismos significativos. Mudando o expoente na terceira casa decimal em um algarismo na última (terceira) casa decimal a resposta muda para 339.

Na conversão de um logaritmo em seu antilogaritmo *o número de algarismos significativos no antilogaritmo deve ser igual ao número de algarismos existentes na mantissa*. Assim,

O número de algarismos no antilog x (= 10^x) = número de algarismos significativos na ***mantissa*** de x:

$$10^{6,\underbrace{142}_{3 \text{ algarismos}}} = \underbrace{1{,}39}_{3 \text{ algarismos}} \times 10^6$$

$$\text{antilog}(-3{,}\underbrace{42}_{2 \text{ algarismos}}) = 10^{-3,\underbrace{42}_{2 \text{ algarismos}}} = \underbrace{3{,}8}_{2 \text{ algarismos}} \times 10^{-4}$$

Os exemplos seguintes mostram o uso apropriado de algarismos significativos:

$\log 0{,}001\,237 = -2{,}907\,6$	$\text{antilog } 4{,}37 = 2{,}3 \times 10^4$
$\log 1\,237 = 3{,}092\,4$	$10^{4,37} = 2{,}3 \times 10^4$
$\log 3{,}2 = 0{,}51$	$10^{-2,600} = 2{,}51 \times 10^{-3}$

Pergunte a Você Mesmo

3-B. Como você expressaria cada resposta a seguir com o número correto de algarismos significativos?
(a) $1{,}021 + 2{,}69 = 3{,}711$
(b) $12{,}3 - 1{,}63 = 10{,}67$
(c) $4{,}34 \times 9{,}2 = 39{,}928$
(d) $0{,}060\,2 \div (2{,}113 \times 10^4) = 2{,}849\,03 \times 10^{-6}$
(e) $\log (4{,}218 \times 10^{12}) = ?$
(f) $\text{antilog}\,(-3{,}22) = ?$
(g) $10^{2{,}384} = ?$

3-3 Tipos de Erro

Toda medida possui alguma incerteza, que é chamada de *erro experimental*. As conclusões científicas podem ser expressas com um alto ou baixo grau de confiança, mas nunca com completa certeza. O erro experimental é classificado como *sistemático* ou *aleatório*.

O erro sistemático é um erro reprodutível que pode ser detectado e corrigido. O Boxe 3-1 descreve os Materiais Padrões de Referência desenvolvidos para reduzir os erros sistemáticos. O Boxe 3-2 mostra um caso para estudo.

As maneiras de detectar um erro sistemático são:

1. Analisar a amostra conhecida conforme o Material Padrão de Referência. Você deve observar a resposta conhecida. (Veja o Boxe 15-1, como exemplo.)
2. Analise a amostra em "branco" que não contém o analito. Se você observar um resultado diferente de zero, o método responde a mais do que o pretendido por você.
3. Utilize diferentes métodos analíticos para o mesmo analito. Se os resultados não concordarem, existe erro em um (ou mais) dos seus métodos.
4. *Arredondamento* a partir de uma série de experimentos: Analise amostras idênticas, em diferentes laboratórios, manipuladas por diferentes pessoas utilizando os mesmos ou diferentes métodos. As discordâncias além do erro aleatório esperado são um erro sistemático.

Erro Sistemático

Um **erro sistemático**, também chamado de **erro determinado**, é repetível se você realiza o mesmo experimento da mesma maneira todas as vezes. Por exemplo, um medidor de pH que foi padronizado incorretamente produz um erro sistemático. Suponha que o pH do tampão utilizado para padronizar o medidor seja 7,00, mas que na realidade ele seja 7,08. Se o medidor está funcionando de maneira correta, todas as medidas de pH serão 0,08 unidade de pH menores. Quando se lê um pH de 5,60 o pH real da amostra é 5,68. Esse erro sistemático pode ser descoberto pelo uso de um segundo tampão de pH conhecido para testar o medidor.

Outro exemplo de erro sistemático envolve a utilização de uma bureta não calibrada. A tolerância do fabricante para uma bureta de 50 mL Classe A é de ±0,05 mL. Quando você pensa que o volume transferido é de 29,43 mL, o volume real pode ser de 29,40 mL e ainda estar dentro do limite de tolerância. Uma maneira de se corrigir esse tipo de erro é a construção de uma curva de calibração (Figura 3-2). Para fazer isso, transfira água destilada da bureta para um frasco e faça sua pesagem. Converta a massa de água em volume utilizando a Tabela 2-5. O gráfico nos indica a aplicação de um fator de correção de −0,03 mL para o valor medido de 29,43 mL para alcançar o valor correto de 29,40 mL.

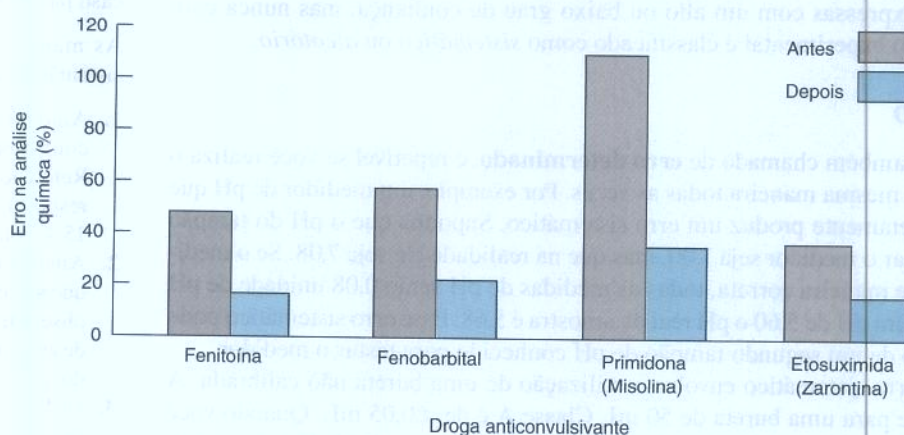
O erro sistemático pode ser positivo em algumas regiões e negativo em outras. O erro é repetível e, com cuidado e habilidade, você pode detectá-lo e corrigi-lo.

Figura 3-2 Curva de calibração para uma bureta de 50 mL.

Boxe 3-1 O que São os Materiais Padrões de Referência?

Medidas inexatas de laboratório podem levar a diagnósticos clínicos e a tratamentos médicos errados, tempo de trabalho perdido, desperdício de energia e de materiais, rejeitos de fabricação e problemas com a qualidade dos produtos finais. O Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos EUA e os laboratórios nacionais de padrões ao redor do mundo distribuem Materiais Padrões de Referência, tais como metais, produtos químicos, borrachas, plásticos, materiais para engenharia, substâncias radioativas e padrões clínicos e ambientais que podem ser usados para verificar a exatidão dos procedimentos analíticos.

Por exemplo, no tratamento de pacientes com epilepsia os médicos dependem de exames de laboratório para determinar concentrações de substâncias anticonvulsivas no soro sanguíneo. Níveis de drogas muito baixos conduzem a convulsões, níveis elevados são tóxicos. Pode ocorrer que exames de amostras idênticas de soro feitas em laboratórios diferentes deem resultados inaceitavelmente dispersos. Portanto, o Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos EUA desenvolveu um padrão de referência contendo níveis conhecidos de drogas contra a epilepsia no soro sanguíneo. O padrão de referência no soro sanguíneo permite a diferentes laboratórios detectar e corrigir erros em seus procedimentos de análise.

Antes da introdução desse material de referência cinco laboratórios analisando amostras diferentes relataram um intervalo de resultados com valores relativos de 40% a 110% do valor esperado. Após a distribuição do material de referência o erro se reduziu para 20% a 40%.

Erro Aleatório

O erro aleatório não pode ser eliminado, mas pode ser diminuído em um experimento realizado de forma mais adequada.

O **erro aleatório**, também chamado de **erro indeterminado**, surge de limitações na nossa capacidade de fazer medições físicas e de flutuações naturais da quantidade a ser medida. A probabilidade de o erro aleatório ser positivo ou negativo é a mesma. Ele está sempre presente e não pode ser corrigido. Existe um erro aleatório associado à leitura de uma escala. Pessoas diferentes lendo a absorbância ou transmitância na escala da Figura 3-1 descreveriam um intervalo de valores que refletem as suas interpolações subjetivas entre as marcações da escala. Uma pessoa lendo o mesmo instrumento diversas vezes pode obter diversas leituras diferentes. Outro tipo de erro aleatório é aquele devido ao ruído elétrico aleatório em um instrumento. Flutuações positivas e negativas ocorrem com frequências praticamente iguais e não podem ser completamente eliminadas. Ainda outra fonte de erro aleatório é a variação real da grandeza a ser medida. Se você fosse medir o pH do sangue em seu corpo você provavelmente obteria diferentes respostas para o sangue de diferentes partes do corpo, e o pH de determinado local provavelmente iria variar com o tempo. Existe alguma incerteza aleatória "no pH do seu sangue" mesmo que não ocorram variações no dispositivo de medição do pH.

Precisão e Exatidão

Precisão: reprodutibilidade
Exatidão: proximidade do "real"

A **precisão** é uma medida da reprodutibilidade de um resultado. A **exatidão** se refere a quão próximo um valor de uma medida está do valor "real".

O resultado de um experimento pode ser reprodutível, porém errado. Por exemplo, se um erro for cometido na preparação de uma solução visando uma titulação a solução não terá a

Boxe 3-2 Um Estudo de Caso: O Erro Sistemático na Medição do Ozônio

O ozônio (O_3) é um gás oxidante e corrosivo que danifica seus pulmões e todas as formas de vida. É formado próximo da superfície da Terra pela ação da luz solar sobre os poluentes do ar majoritariamente derivados da descarga de automóveis. A Agência de Proteção do Meio Ambiente dos EUA define um limite médio de O_3 em 8 horas de 80 ppb (80 nL/L em volume) no ar. As regiões que não cumprem esta norma podem ser obrigadas a reduzir as fontes de poluição que contribuem para a formação de O_3. O erro sistemático na medição de O_3 pode ter sérias consequências para a saúde e para a economia de uma região.

Antes do trabalho descrito neste Boxe, sabia-se que os equipamentos de monitoração de O_3 frequentemente exibiam comportamento errático em dias quentes e úmidos. Imaginou-se que metade das regiões consideradas fora da conformidade com o padrão de O_3 poderia estar na realidade abaixo do limite legal. Este erro poderia forçar medidas de reparação dispendiosas, que não eram necessárias. Por outro lado, houve rumores de que alguns operadores inescrupulosos dos equipamentos de monitoração de O_3 sabiam que zerando o seu instrumento à noite, quando a umidade é alta, produziriam leituras mais baixas de O_3 no dia seguinte, reduzindo assim o número de dias que a região era considerada fora da conformidade.

O instrumento de medição de O_3 do diagrama bombeia ar ambiente através de uma célula com caminho óptico de 15 cm. A radiação ultravioleta produzida por uma lâmpada de mercúrio é parcialmente absorvida pelo O_3, cujo espectro de absorção é mostrado na abertura do Capítulo 18. A partir da absorbância medida o instrumento calcula a concentração de O_3. Na utilização de rotina o operador somente ajusta o controle de zero, que calibra o medidor para leitura zero quando o ar isento de O_3 é drenado através do instrumento. Periodicamente o instrumento é recalibrado com uma fonte de O_3.

Um estudo sobre os instrumentos comerciais de monitoração de O_3 descobriu que mudanças controladas de umidade conduzem a *erros sistemáticos na concentração aparente de O_3 de dezenas a centenas de ppb* – até várias vezes maior do que o O_3 que está sendo medido. O aumento da umidade produzia erros sistemáticos *positivos* em alguns tipos de instrumentos e erros sistemáticos *negativos* em outros.

A água não absorve a radiação ultravioleta, então a umidade não interfere na absorção de radiação. A análise perceptiva do problema levou à hipótese de que a *adsorção* da umidade sobre a superfície interna da célula de medição mudava a reflexibilidade da superfície. Em outro tipo de instrumento a água adsorvida no interior da célula de quartzo reflete menos luz do que numa célula seca e, portanto, aumenta a quantidade de luz perdida por absorção na tinta preta na parte exterior da célula. Este instrumento produzia uma falsa leitura *alta* de O_3. Um outro instrumento possui uma célula de alumínio altamente reflexivo revestida no seu interior com fluoreto de polivinilideno. A adsorção da umidade sobre o fluoreto de polivinilideno reduz a reflexão interna total dentro do revestimento e aumenta a energia radiante que atinge o detector, dando uma falsa leitura *baixa* de O_3. Estes efeitos não podem ser grandes. Uma variação de 0,03% na intensidade luminosa que atinge o detector corresponde a uma variação de 100 ppb em uma célula de 15 cm de caminho óptico. O erro sistemático causado pela umidade variável foi eliminado pela instalação de uma tubulação permeável à água um pouco antes da célula de absorção para equalizar a umidade do ar que estava sendo medido em relação ao ar utilizado para zerar o instrumento.

Caminho óptico do Monitor de Ozônio Modelo 202 da 2B Technologies. O solenoide admite alternativamente ar ambiente que é purificado para ficar isento de O_3. A absorbância, que é proporcional à concentração de O_3, é igual a $-\log(I/I_0)$, onde I é a intensidade radiante que alcança o fotodiodo com ar ambiente na célula e I_0 é a intensidade com ar livre de O_3. [Adaptado de www.twobtech.com/manuals/model_202_new.pdf. Estudo de caso a partir de K. L. Wilson and J. W. Birks, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 6361.]

concentração desejada. Você pode fazer uma série de titulações reprodutíveis onde os resultados serão incorretos, pois a concentração da solução titulante não era o que se planejara. Neste caso a precisão será boa, mas a exatidão será ruim. Ao contrário, é possível realizar uma série de medidas pouco reprodutíveis em torno de um valor correto. Nesse caso, a precisão é ruim, mas a exatidão é boa. Um procedimento ideal é ao mesmo tempo preciso e exato.

A exatidão é definida como a proximidade ao valor "real". A palavra *real* está entre aspas porque alguém mediu o valor "real" e existe um erro associado a qualquer medida. O valor "real" é certamente obtido por um operador experiente utilizando um procedimento muito bem testado. É aconselhável testar o resultado utilizando procedimentos diferentes, pois mesmo que todo método seja preciso erros sistemáticos podem levar a uma má concordância entre os métodos. Uma boa concordância entre os vários métodos nos proporciona alguma confiança, porém nunca uma comprovação de que os resultados são "reais".

Incertezas Absoluta e Relativa

A **incerteza absoluta** expressa a margem de incerteza associada a uma medida. Se a incerteza estimada na leitura de uma bureta calibrada for $\pm 0{,}02$ mL, chamamos a grandeza $\pm 0{,}02$ mL de incerteza absoluta associada à leitura.

A **incerteza relativa** é uma expressão que compara o tamanho da incerteza absoluta com o tamanho de suas medidas associadas. A incerteza relativa da leitura $12{,}35 \pm 0{,}02$ mL de uma bureta é um quociente adimensional:

Incerteza relativa:

$$\text{incerteza relativa} = \frac{\text{incerteza absoluta}}{\text{magnitude da medida}} \qquad (3\text{-}2)$$

$$= \frac{0{,}02 \text{ mL}}{12{,}35 \text{ mL}} = 0{,}002$$

A *incerteza relativa percentual* é simplesmente

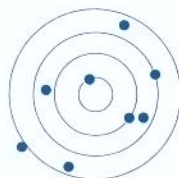
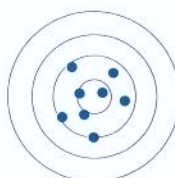
Incerteza relativa percentual:

$$\text{incerteza relativa percentual} = 100 \times \text{incerteza relativa} \qquad (3\text{-}3)$$

$$= 100 \times 0{,}002 = 0{,}2\%$$

Se a incerteza absoluta na leitura de uma bureta é constante em $\pm 0{,}02$ mL, a incerteza relativa percentual é 0,2% para um volume de 10 mL e 0,1% para um volume de 20 mL.

Pergunte a Você Mesmo

3-C. Cheryl, Cynthia, Carmen e Chastity atiraram nos alvos vistos a seguir no campo das Meninas Escoteiras. Correlacione cada alvo com a descrição adequada.

(a) exato e preciso
(b) exato, mas não preciso
(c) preciso, mas não exato
(d) nem preciso nem exato

3-4 Propagação da Incerteza

Geralmente é possível estimar ou medir o erro aleatório associado a uma medida, como o comprimento de um objeto ou a temperatura de uma solução. A incerteza pode estar baseada

na estimativa de com quanta certeza um instrumento pode ser lido ou na experiência pessoal do operador com um determinado método. Quando é possível, a incerteza deve ser expressa como o *desvio-padrão* ou como um *intervalo de confiança*; estes parâmetros são baseados em uma série de medidas repetidas. A discussão que se segue aplica-se apenas ao erro aleatório. Admitimos que o erro sistemático foi detectado e corrigido.

Desvio-padrão e intervalo de confiança são discutidos no Capítulo 4.

Na maioria dos experimentos é necessário realizar operações aritméticas envolvendo diversos números, cada um deles associado a um erro aleatório. A incerteza mais provável no resultado não é simplesmente a soma dos erros individuais, pois muitos dos erros são provavelmente positivos e, outros, negativos. É provável que alguns erros se cancelem entre si.

Adição e Subtração

Admita que se deseje realizar as seguintes operações aritméticas, nas quais as incertezas experimentais, simbolizadas por $e1$, $e2$ e $e3$, estão entre parênteses.

$$\begin{array}{r l} 1{,}76\ (\pm 0{,}03) \leftarrow e_1 \\ +\ 1{,}89\ (\pm 0{,}02) \leftarrow e_2 \\ -\ 0{,}59\ (\pm 0{,}02) \leftarrow e_3 \\ \hline 3{,}06\ (\pm e_4) \end{array} \quad (3\text{-}4)$$

A resposta aritmética é 3,06; mas qual é a incerteza associada a esse resultado?

Para adição e subtração, a incerteza na resposta é obtida a partir das incertezas absolutas das parcelas individuais, como é visto a seguir:

Para adição e subtração usamos as incertezas *absolutas*.

Incerteza na adição e na subtração: $$e_4 = \sqrt{e_1^2 + e_2^2 + e_3^2} \quad (3\text{-}5)$$

Para a soma na Equação 3-4, podemos escrever

$$e_4 = \sqrt{(0{,}03)^2 + (0{,}02)^2 + (0{,}02)^2} = 0{,}04_1$$

A incerteza absoluta $e4$ é $\pm 0{,}04$, e podemos escrever a resposta como $3{,}06 \pm 0{,}04$. Embora exista apenas um algarismo significativo na incerteza, podemos escrevê-la inicialmente como $0{,}04_1$, com o primeiro algarismo não significativo sendo o subscrito. A razão para manter um ou mais algarismos não significativos é evitar a introdução de erros de arredondamento nos cálculos intermediários subsequentes que utilizem o número 0,041. O algarismo não significativo está como um subscrito para que ele seja um lembrete de onde o último algarismo significativo deve estar no final dos cálculos.

Para encontrar a incerteza relativa percentual na soma da Equação 3-4, escrevemos

$$\text{incerteza relativa percentual} = \frac{0{,}04_1}{3{,}06} \times 100 = 1_{,3}\%$$

A incerteza, $0{,}04_1$, é $1_{,3}\%$ do resultado, 3,06. O algarismo 3 subscrito em $1_{,3}\%$ não é significativo. É aconselhável retirar os algarismos não significativos agora e representar o resultado final como

$$\begin{array}{ll} 3{,}06\ (\pm 0{,}04) & \text{(incerteza absoluta)} \\ 3{,}06\ (\pm 1\%) & \text{(incerteza relativa)} \end{array}$$

Para a adição e a subtração use a incerteza absoluta. A incerteza relativa pode ser determinada no final do cálculo.

Exemplo **Incerteza na Leitura de uma Bureta**

O volume transferido por uma bureta é a diferença entre a leitura final e a leitura inicial. Se a incerteza em cada leitura é ±0,02 mL, qual é a incerteza no volume transferido?

SOLUÇÃO Admita que a leitura inicial seja 0,05 (±0,02) mL e que a leitura final seja 17,88 (±0,02) mL. O volume transferido é a diferença:

$$\begin{array}{r} 17{,}88\ (\pm 0{,}02) \\ -\ 0{,}05\ (\pm 0{,}02) \\ \hline 17{,}83\ (\pm e) \end{array} \qquad e = \sqrt{0{,}02^2 + 0{,}02^2} = 0{,}03$$

Levando em conta que a incerteza nas leituras inicial e final é ±0,02 mL em cada uma delas, obtemos que a incerteza no volume transferido é ±0,03 mL.

Teste a Você Mesmo Suponha que a incerteza na medida de pH é ±0,03 unidade de pH. O pH de duas soluções é medido como 8,23 e 4,01. Ache a diferença de pH e sua incerteza. (**Resposta**: 4,22 ± 0,04)

Multiplicação e Divisão

Para a multiplicação e a divisão, convertemos inicialmente todas as incertezas em incertezas relativas percentuais. Então, calculamos o erro no produto ou no quociente da seguinte maneira:

Para a multiplicação e a divisão utilizamos a incerteza relativa percentual.

Incerteza na multiplicação e na divisão:

$$\%e_4 = \sqrt{(\%e_1)^2 + (\%e_2)^2 + (\%e_3)^2} \tag{3-6}$$

Por exemplo, consideremos as seguintes operações:

$$\frac{1{,}76\ (\pm 0{,}03) \times 1{,}89\ (\pm 0{,}02)}{0{,}59\ (\pm 0{,}02)} = 5{,}6_4 \pm e_4$$

Recomendação: mantenha um ou mais algarismos significativos extras até terminar todo o cálculo. Somente no final é que o arredondamento deve ser feito para o número correto de algarismos. Quando o cálculo estiver sendo feito numa calculadora, em que os resultados intermediários são armazenados, todos os algarismos devem ser mantidos sem arredondamento.

Inicialmente, convertemos todas as incertezas absolutas em incertezas relativas percentuais.

$$\frac{1{,}76\ (\pm 1{,}_7\%) \times 1{,}89\ (\pm 1{,}_1\%)}{0{,}59\ (\pm 3{,}_4\%)} = 5{,}6_4 \pm e_4$$

Em seguida, calculamos a incerteza relativa percentual da resposta utilizando a Equação 3-6.

$$\%e_4 = \sqrt{(1{,}_7)^2 + (1{,}_1)^2 + (3{,}_4)^2} = 4{,}_0\%$$

A resposta é $5{,}6_4\ (\pm 4{,}_0\%)$.

Para converter a incerteza relativa em incerteza absoluta, calculamos $4{,}_0\%$ da resposta:

$$4{,}_0\% \times 5{,}6_4 = 0{,}04_0 \times 5{,}6_4 = 0{,}2_3$$

A resposta é $5{,}6_4\ (\pm 0{,}2_3)$. Finalmente, eliminamos os algarismos não significativos.

Para a multiplicação e a divisão utilize a incerteza relativa percentual. A incerteza absoluta pode ser determinada no final do cálculo.

5,6 (±0,2) (incerteza absoluta)
5,6 (±4%) (incerteza relativa)

O denominador do problema original, 0,59, limita a resposta a dois algarismos.

Exemplo **Notação Científica e a Propagação da Incerteza**

Expresse a incerteza absoluta em

(a) $\dfrac{3{,}43\,(\pm 0{,}08) \times 10^{-8}}{2{,}11\,(\pm 0{,}04) \times 10^{-3}}$

(b) $[3{,}43\ (\pm 0{,}08) \times 10^{-8}] + [2{,}11\ (\pm 0{,}04) \times 10^{-7}]$

SOLUÇÃO **(a)** A incerteza ±0,08 é associada ao número 3,43. Portanto, a incerteza no numerador é $0{,}08/3{,}43 = 2{,}_{332}\%$. (Lembre-se de manter algarismos extras na sua calculadora até o final do problema. Não arredonde até o fim.) A incerteza no denominador é $0{,}042/2{,}11 = 1{,}_{896}\%$. A incerteza na resposta é $\sqrt{2{,}_{332}\%^2 + 1{,}_{896}\%^2} = 3{,}_{006}\%$. O quociente

é $(3{,}43 \times 10^{-8})/(2{,}11 \times 10^{-3}) = 1{,}63 \times 10^{-5}$ e a incerteza é $3{,}_{006}\%$ de $1{,}63 = 0{,}05$. A resposta é $1{,}63\ (\pm 0{,}05) \times 10^{-5}$.

(b) Para a adição e a subtração precisamos expressar cada termo na mesma potência de 10. Vamos escrever o segundo número como múltiplo de 10^{-8} em vez de 10^{-7}. Para fazer isso, multiplique 2,11 e 0,04 por 10 e divida 10^{-7} por 10:

$$\begin{array}{r} 3{,}43\ (\pm 0{,}08) \times 10^{-8} \\ +\ 2{,}11\ (\pm 0{,}04) \times 10^{-7} \end{array} \Rightarrow \begin{array}{r} 3{,}43\ (\pm 0{,}08) \times 10^{-8} \\ +\ 21{,}1\ \ (\pm 0{,}4)\ \ \times 10^{-8} \\ \hline 24{,}5_3\ (\pm e)\ \ \ \ \times 10^{-8} \end{array}$$

$$e = \pm\sqrt{0{,}08^2 + 0{,}4^2} = 0{,}4_1 \Rightarrow \text{Resposta: } 24{,}5\ (\pm 0{,}4) \times 10^{-8}$$

Teste a Você Mesmo Encontre a diferença $4{,}22\ (\pm 0{,}04) \times 10^{-3} - 3{,}8\ (\pm 0{,}6) \times 10^{-4}$. (**Resposta:** $3{,}84\ (\pm 0{,}07) \times 10^{-3}$)

Operações Misturadas

Agora consideraremos um cálculo contendo subtração e divisão:

$$\frac{[1{,}76\ (\pm 0{,}03) - 0{,}59\ (\pm 0{,}02)]}{1{,}89\ (\pm 0{,}02)} = 0{,}619_0 \pm ?$$

Inicialmente calculamos a subtração existente no numerador utilizando incertezas absolutas:

$$1{,}76\ (\pm 0{,}03) - 0{,}59\ (\pm 0{,}02) = 1{,}17\ (\pm 0{,}03_6)$$

pois $\sqrt{(0{,}03)^2 + (0{,}02)^2} = 0{,}03_6$.

Então, fazemos a conversão para incertezas relativas percentuais:

$$\frac{1{,}17\ (\pm 0{,}03_6)}{1{,}89\ (\pm 0{,}02)} = \frac{1{,}17\ (\pm 3{,}_1\%)}{1{,}89\ (\pm 1{,}_1\%)} = 0{,}619_0\ (\pm 3{,}_3\%)$$

pois $\sqrt{(3{,}_1\%)^2 + (1{,}_1\%)^2} = 3{,}_3\%$.

A incerteza relativa percentual é $3{,}_3\%$, portanto a incerteza absoluta é $0{,}03_3 \times 0{,}619_0 = 0{,}02_0$. A resposta final pode ser escrita como

$0{,}619\ (\pm 0{,}02_0)$ (incerteza absoluta)
$0{,}619\ (\pm 3{,}_3\%)$ (incerteza relativa)

Como a incerteza se inicia na casa decimal do centésimo (0,01), é razoável arredondar o resultado para o centésimo (0,01):

O resultado de um cálculo deve ser escrito de maneira consistente com a sua incerteza.

$0{,}62\ (\pm 0{,}02)$ (incerteza absoluta)
$0{,}62\ (\pm 3\%)$ (incerteza relativa)

A Regra Real para Algarismos Significativos

O primeiro algarismo da incerteza absoluta é o último algarismo significativo na resposta. Por exemplo, no quociente

Regra real: o primeiro algarismo incerto é o último algarismo significativo.

$$\frac{0{,}002\ 364\ (\pm 0{,}000\ 003)}{0{,}025\ 00\ (\pm 0{,}000\ 05)} = 0{,}094\ 6\ (\pm 0{,}000\ 2)$$

a incerteza (±0,000 2) ocorre na quarta casa decimal. Então, a resposta é mais bem representada com *três* algarismos significativos, embora os dados originais tenham quatro algarismos. O primeiro algarismo incerto da resposta é o último algarismo significativo. O quociente

$$\frac{0{,}002\ 664\ (\pm 0{,}000\ 003)}{0{,}025\ 00\ (\pm 0{,}000\ 05)} = 0{,}106\ 6\ (\pm 0{,}000\ 2)$$

é expresso com *quatro* algarismos significativos, pois a incerteza ocorre na quarta casa. O quociente

$$\frac{0{,}821\ (\pm 0{,}002)}{0{,}803\ (\pm 0{,}002)} = 1{,}022\ (\pm 0{,}004)$$

é expresso com *quatro* algarismos, embora o dividendo e o divisor tenham, cada um deles, *três* algarismos.

Exemplo **Algarismos Significativos no Trabalho de Laboratório**

Você preparou uma solução de NH_3 0,250 M através da diluição de 8,45 (±0,04) mL da solução de NH_3 28,0 (±0,5) % em massa [massa específica = 0,899 (±0,003) g/mL] até 500,0 (±0,2) mL. Encontre a incerteza de 0,250 M. Considere que a massa molecular do NH_3, 17,031 g/mol, tem uma incerteza desprezível.

Para a multiplicação e para a divisão converta a incerteza absoluta em incerteza relativa percentual.

SOLUÇÃO Para encontrar a incerteza na molaridade você precisa encontrar a incerteza na quantidade de mols transferida para o balão de 500 mL. O reagente concentrado contém 0,899 (±0,003) g por mililitro. A massa percentual nos indica que o reagente contém 0,280 (±0,005) g de NH_3 por grama de solução. Nos cálculos seguintes você deve manter algarismos não significativos extras e arredondar somente no fim.

$$\left.\begin{array}{l}\text{gramas de } NH_3\\ \text{por mL no}\\ \text{reagente}\\ \text{concentrado}\end{array}\right\} = 0{,}899\ (\pm 0{,}003)\ \frac{\text{g de solução}}{\text{mL}} \times 0{,}280\ (\pm 0{,}005)\ \frac{\text{g } NH_3}{\text{g de solução}}$$

$$= 0{,}899\ (\pm 0{,}334\%)\ \frac{\cancel{\text{g de solução}}}{\text{mL}} \times 0{,}280\ (\pm 1{,}79\%)\ \frac{\text{g } NH_3}{\cancel{\text{g de solução}}}$$

$$= 0{,}251\ 7\ (\pm 1{,}82\%)\ \frac{\text{g } NH_3}{\text{mL}}$$

pois $\sqrt{(0{,}334\%)^2 + (1{,}79\%)^2} = 1{,}82\%$.

Em seguida, encontre a quantidade de mols de amônia em 8,45 (±0,04) mL do reagente concentrado. A incerteza relativa no volume é ±0,04/8,45 = ±0,473%.

$$\text{mol } NH_3 = \frac{0{,}251\ 7\ (\pm 1{,}82\%)\ \frac{\cancel{\text{g } NH_3}}{\cancel{\text{mL}}} \times 8{,}45\ (\pm 0{,}473\%)\ \cancel{\text{mL}}}{17{,}031\ \frac{\cancel{\text{g } NH_3}}{\text{mol}}}$$

$$= 0{,}124\ 9\ (\pm 1{,}88\%)\ \text{mol}$$

pois $\sqrt{(1{,}82\%)^2 + (0{,}473\%)^2 + (0\%)^2} = 1{,}88\%$.

Essa quantidade de amônia foi diluída a 0,500 0 (±0,000 2) L. A incerteza relativa no volume final é ±0,000 2/0,500 0 = ±0,04%. A molaridade da solução diluída é

$$\frac{\text{mol } NH_3}{\text{L}} = \frac{0{,}124\ 9\ (\pm 1{,}88\%)\ \text{mol}}{0{,}500\ 0\ (\pm 0{,}04\%)\ \text{L}}$$

$$= 0{,}249\ 8\ (\pm 1{,}88\%)\ \text{M}$$

pois $\sqrt{(1{,}88\%)^2 + (0{,}04\%)^2} = 1{,}88\%$. A incerteza absoluta é 1,88% de 0,249 8 M = 0,018 8 × 0,249 8 M = 0,004 7 M. O resultado final, 0,0047, nos indica que a incerteza na molaridade está na terceira casa decimal, de forma que a resposta final arredondada é

$$[NH_3] = 0{,}250\ (\pm 0{,}005)\ \text{M}$$

De longe, a maior incerteza nos dados iniciais está na porcentagem em massa, que tem uma incerteza de 0,005/0,280 = 1,79%. A única forma de diminuir a incerteza no resultado (0,250 ± 0,005m) é saber com mais precisão a porcentagem do reagente em massa NH_3. Melhorar os outros números não ajuda.

Teste a Você Mesmo A incerteza na $[NH_3]$ anterior é ±1,9%. Se a incerteza na concentração expressa em % em massa de NH_3 fosse 1,0% em vez de 1,8%, qual seria a incerteza relativa na $[NH_3]$? (**Resposta:** ±1,2%)

Pergunte a Você Mesmo

3-D. Para ajudar a identificar uma amostra mineral em sua aula de geologia, você mediu sua massa e seu volume e encontrou 4,635 ± 0,002 g e 1,13 ± 0,05 mL.
(a) Encontre a incerteza relativa percentual na massa e no volume.
(b) Escreva a massa específica (= massa/volume) e a sua incerteza com os números corretos de algarismos.

3-5 Introduzindo as Planilhas Eletrônicas

As planilhas eletrônicas são ferramentas poderosas para manipular informações quantitativas em seu computador. Elas nos permitem conduzir experimentos do tipo "o que seria se", nos quais investigamos efeitos tais como a mudança da força do ácido ou a concentração na forma de uma curva de titulação. Qualquer planilha eletrônica é adequada para os exercícios deste livro. Nossas instruções específicas se aplicam ao Microsoft Excel, que é amplamente disponível. Você precisará das instruções do seu programa específico de planilhas eletrônicas. Contudo, este livro pode ser utilizado sem planilhas eletrônicas, mas você será amplamente recompensado para muito além deste curso se investir tempo para aprender a usar planilhas eletrônicas.

Uma Planilha Eletrônica para a Conversão de Temperatura

Vamos preparar uma planilha eletrônica para converter a temperatura de graus Celsius para kelvins e graus Fahrenheit através das fórmulas da Tabela 1-4:

$$K = °C + C_0 \tag{3-7a}$$

$$°F = \left(\frac{9}{5}\right) * °C + 32 \tag{3-7b}$$

onde C_0 é a constante 273,15.

A Figura 3-3a mostra uma planilha eletrônica em branco como apareceria em seu computador. As linhas são numeradas 1, 2, 3, ... e as colunas são identificadas por letras A, B, C, ... Cada caixa retangular é chamada de *célula*. A quarta célula abaixo na segunda coluna, por exemplo, é designada célula B4.

Adotamos um formato-padrão neste livro no qual as constantes são armazenadas na coluna A. Selecione a célula A1 e digite "Constante:" no título da coluna. Selecione a célula A2 e digite "C0 =" para indicar que a constante C_0 será escrita na próxima célula abaixo. Agora selecione a célula A3 e digite o número 273,15. Sua planilha eletrônica deve estar parecida agora com a Figura 3-3b.

Na célula B1, digite o rótulo "°C" (ou "Celsius", ou como você preferir). Para ilustração, entramos com os números –200, –100, 0, 100 e 200 nas células entre B2 e B6. Estes são os nossos *dados de entrada* para a planilha eletrônica. Nossa *saída* serão os valores calculados de kelvins e °F nas colunas C e D. (Se você quiser entrar com números muito grandes ou muito pequenos você pode escrever, por exemplo, 6,02E23 para $6{,}02 \times 10^{23}$ e 2E–8 para 2×10^{-8}.)

Rotule a coluna C com "Kelvin" na célula C1. Na célula C2 entramos com a nossa primeira *fórmula* – uma entrada começando com um sinal de igual. Selecione a célula C2 e digite "=B2+$A$3". Esta expressão indicará ao computador para calcular o conteúdo da célula C2 pegando o conteúdo da célula B2 e somando com o conteúdo da célula A3 (que contém a constante 273,15). Iremos explicar os símbolos de cifrão brevemente. Quando se entra com esta fórmula o computador responde com o cálculo do número 73,15 na célula C2. Este é o valor em kelvin equivalente a –200°C.

A fórmula "=B2+$A$3" na célula C2 é equivalente a escrever $K = °C + C_0$.

Agora vem a beleza de uma planilha eletrônica. Em vez de digitar muitas fórmulas similares, selecione as células C2, C3, C4, C5 e C6 em conjunto e selecione o comando PREENCHER no menu EDITAR. Este comando indica ao computador para fazer a mesma coisa que foi feita na célula C2 nas células C3 até C6. Os números 173,15, 273,15, 373,15 e 473,15 aparecerão nas células C3 até C6.

Figura 3-3 Construindo uma planilha eletrônica para conversões de temperatura.

Referência absoluta: $A$3
Referência relativa: B2

Ao calcular a saída da célula C3 o computador automaticamente utiliza o dado de entrada da célula B3 em vez do da célula B2. A razão para o sinal de cifrão em $A$3 é que não queremos que o computador vá para baixo, para a célula A4, a fim de encontrar o dado de entrada para a célula C3. $A$3 é chamada de *referência absoluta* para a célula A3. Não nos importa que célula utilize a constante C_0, queremos que o dado venha da célula A3. A referência para a célula B2 é uma *referência relativa*. A célula C2 utilizará o conteúdo da célula B2. A célula C6 utilizará o conteúdo da célula B6. Em geral, as referências a constantes na coluna A serão absolutas (com símbolos de cifrão). As referências a números no restante de uma planilha usualmente serão relativas (sem símbolos de cifrão).

Na célula D1, entre com o rótulo "°F". Na célula D2 digite a fórmula "=(9/5)*B2+32". Isto é equivalente a escrever °F = (9/5) * °C + 32. A barra (/) é um sinal de divisão e o asterisco (*) é um sinal de multiplicação. Os parênteses são utilizados para fazer com que o computador realize o que intencionamos. As operações no interior dos parênteses são realizadas antes das operações do lado de fora dos parênteses. O computador responde a esta fórmula escrevendo –328 na célula D2. Este é o equivalente em Fahrenheit a –200°C. Selecione as células de D2 até D6 juntas e utilize o comando PREENCHER para completar a tabela mostrada na Figura 3-3c.

Ordem das Operações

As operações aritméticas em uma planilha eletrônica são adição, subtração, multiplicação, divisão e exponenciação (que utiliza o símbolo ^). A ordem das operações nas fórmulas é ^ em primeiro, seguida por * e/(efetuadas na ordem da esquerda para a direita conforme aparecem na fórmula) e, finalmente, seguida por + e – (também efetuadas da esquerda para a direita). Faça uso abundante de parênteses para assegurar que o computador faça o que você pretende. O conteúdo dos parênteses é calculado primeiro, antes de efetuar as operações de fora dos parênteses. Aqui estão alguns exemplos:

```
9/5*100+32 = (9/5)*100+32 = (1,8)*100+32 = (1,8*100)+32 = (180)+32 = 212
9/5*(100+32) = 9/5*(132) = (1,8)*(132) = 237,6
9+5*100/32 = 9+(5*100)/32 = 9+(500)/32 = 9+(500/32) = 9+(15,625) = 24,625
9/5^2+32 = 9/(5^2)+32 = (9/25)+32 = (0,36)+32 = 32,36
−2^2 = 4   mas   −(2^2) = −4
```

Quando em dúvida sobre como uma expressão será calculada pelo computador, utilize parênteses para forçá-lo a fazer o que você pretende.

Documentação e Legibilidade

Se você olhar sua planilha eletrônica daqui a um mês, provavelmente você não saberá que fórmulas foram utilizadas. Portanto, nós *documentamos* a planilha eletrônica para mostrar como ela funciona através da inclusão do texto nas células A8, A9 e A10 da Figura 3-3d. Na célula A8 escreva "Fórmulas:". Na célula A9 escreva "C2 = B2+$A$3" e, na célula A10, escreva "D2 = (9/5)*B2+32". A documentação é uma excelente prática para todas as planilhas eletrônicas. À medida que você aprender a utilizar sua planilha eletrônica você deverá utilizar os comandos COPIAR e COLAR para copiar as fórmulas utilizadas nas células C2 e D2 para dentro do texto das células A9 e A10. Esta prática ganha tempo e reduz erros de transcrição. Outra forma básica de documentação que será incluída nas futuras planilhas eletrônicas é um título na célula A1. Um título como "Conversões de Temperaturas" nos indica imediatamente qual planilha eletrônica estamos olhando.

Se sua planilha eletrônica não pode ser lida por outra pessoa sem sua ajuda, ela precisa ser mais bem documentada. (O mesmo é verdade para o seu caderno de laboratório!)

Para legibilidade adicional, selecione quantas casas decimais são mostradas em uma célula ou coluna. O computador mantém mais casas decimais para os cálculos. Isto não corta os algarismos que não são mostrados. Você também pode controlar quando os números serão mostrados em decimais ou em notação exponencial. Para alterar o formato de uma célula vá para o menu FORMATAR e selecione CÉLULAS. Selecione a aba Número e escolha a categoria Número ou Científico. Em cada caso você será perguntado sobre quantas casas decimais serão mostradas. Muitas outras opções de formatação de células estão disponíveis na janela FORMATAR CÉLULAS.

Pergunte a Você Mesmo

3-E. Reproduza a planilha eletrônica da Figura 3-3 no seu computador. O ponto de ebulição do N_2 na pressão de 1 atm é –196°C. Utilize sua planilha eletrônica para achar os equivalentes em kelvin e Fahrenheit de –196°C. Verifique as respostas com sua calculadora.

3-6 Fazendo Gráficos com o Excel

Os seres humanos necessitam de uma exibição visual para compreender a relação entre duas colunas de números. Esta seção introduz o básico para criar um gráfico com o Excel.

Primeiramente, iremos gerar alguns dados para traçar o gráfico. A planilha eletrônica da Figura 3-4 calcula a massa específica da água em função da temperatura (°C) através da equação

$$\text{massa específica (g/mL)} = a_0 + a_1{*}T + a_2{*}T^2 + a_3{*}T^3 \qquad (3\text{-}8)$$

A Equação 3-8 é exata em cinco casas decimais para o intervalo entre 4° e 40°C.

onde a_0 = 0,999 89, a_1 = 5,332 2 × 10^{-5}, a_2 = –7,589 9 × 10^{-6} e a_3 = 3,671 9 × 10^{-8}. Após escrever o título na célula A1, entre com as constantes a_0 até a_3 na coluna A. A coluna B é rotulada "Temp (°C)" e a coluna C é rotulada "Massa Específica (g/mL)". Entre com os valores de temperatura na coluna B. Na célula C4, digite a fórmula "=$A$5 + $A$7*B4 + $A$9*B4^2 + $A$11*B4^3, que utiliza o símbolo ^ para calcular T^2 e T^3. Quando você entrar com a fórmula, o número 0,999 97 é calculado na célula C4. O restante da coluna C é completada com o comando PREENCHER do menu EDITAR. A planilha eletrônica não estará terminada até ela estar documentada pela inclusão do texto nas células A13 e A14 para mostrar qual fórmula foi utilizada na coluna C.

Uma planilha eletrônica não sabe quantos algarismos são significativos. Você pode escolher quantas casas decimais serão mostradas para ser consistente com os números de algarismos significativos associados a cada célula ou coluna.

	A	B	C
1	Massa Específica da Água		Massa
2			Específica
3	Constantes:	Temp (°C)	(g/mL)
4	a0 =	5	0,99997
5	0,99989	10	0,99970
6	a1 =	15	0,99911
7	5,3322E-05	20	0,99821
8	a2 =	25	0,99705
9	-7,5899E-06	30	0,99565
10	a3 =	35	0,99403
11	3,6719E-08	40	0,99223
12			
13	Fórmula:		
14	C4 = $A$5+$A$7*B4+$A$9*B4^2+$A$11*B4^3		
15			

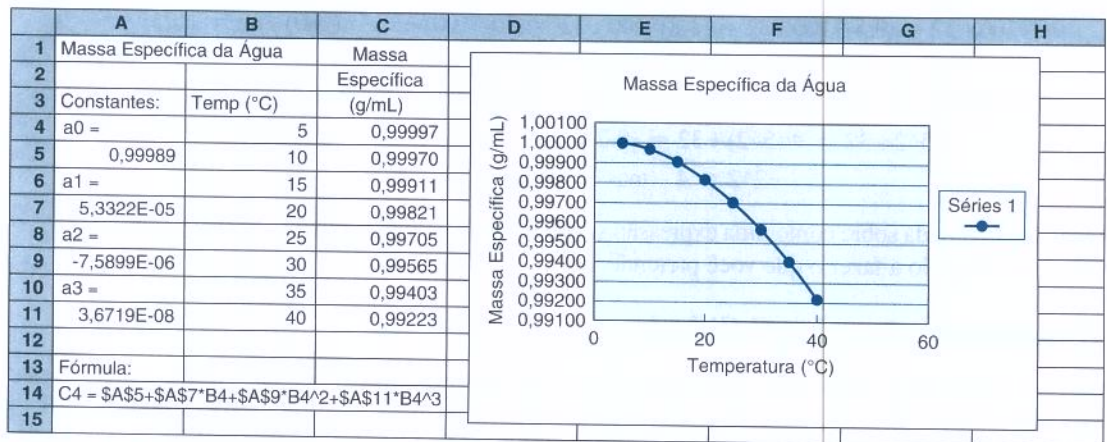



Figura 3-4 Planilha eletrônica para o cálculo da massa específica da água em função da temperatura.

Agora queremos fazer um gráfico da massa específica na coluna C contra a temperatura na coluna B. A massa específica aparecerá no eixo y (a *ordenada*) e a temperatura estará no eixo x (a *abscissa*). Existem algumas variações para as descrições a seguir nas diferentes versões do Excel.

Vá até o menu INSERIR e selecione o item GRÁFICO. Aparecerá uma janela com várias opções. Na maioria dos casos deste livro usamos a opção Dispersão (XY). Quando esta opção é selecionada, aparecem novas opções. Para este exemplo, escolhemos a opção que mostra os pontos ligados por uma linha suave. Em seguida, clicamos em Avançar, avançando assim para a janela seguinte.

Agora você é indagado quais células contêm os dados a serem traçados. Identifique os dados de x escrevendo B4:B11 em Intervalo de Dados. Então escreva uma vírgula e identifique os dados de y escrevendo C4:C11. A entrada para o Intervalo de Dados parece agora com B4:B11,C4:C11. Clique no botão para mostrar que os dados estão nas colunas e não nas linhas. Clique em Avançar.

Agora aparecerá um pequeno gráfico dos seus dados. Se ele não tem o aspecto esperado, certifique-se de que você selecionou os dados corretos, com x antes do y. A próxima janela pede os rótulos dos eixos e um título opcional para o gráfico. Para o título, Escreva "Massa Específica da água". Para o eixo x entre com "Temperatura (°C)" e, para o eixo y, escreva "Massa Específica (g/mL)". Clique em Avançar.

Agora é dada a opção de desenhar o gráfico em uma nova folha ou na mesma folha que está atualmente aberta. Para este caso, selecione "Como objeto em: Planilha 1". Clique em Concluir e o gráfico aparecerá na sua planilha eletrônica. Pegue o gráfico com o seu mouse, redimensione-o como desejar e o mova para a direita de sua planilha eletrônica, como mostrado na Figura 3-4.

O Excel contém muitas opções para formatar o gráfico. Faça um clique duplo sobre o eixo x e uma janela aparecerá. Selecione a aba Padrões. Troque o tipo das marcações menores sobre o eixo de Nenhuma para Externa e clique OK. Você verá que o eixo dos y apresenta uma nova marcação. Faça novamente um clique duplo no eixo y e selecione a aba de Número. Altere o número de casas decimais para 3 e clique OK. Faça novamente um clique duplo no eixo y e selecione a aba Escala. Defina 0,992 para mínimo e 1,000 para máximo e clique OK. Faça um clique duplo no eixo dos x e selecione a aba Padrões. Troque o tipo das marcações menores sobre o eixo de Nenhuma para Externa. Selecione a aba Escala e defina o máximo em 40, a unidade maior em 10, a unidade menor em 5 e clique em OK.

Faça um clique duplo sobre a área cinza do gráfico e aparecerá uma janela chamada Padrões. Selecione Automático para as bordas e Nenhuma para a Área. Estas escolhas removem o fundo cinza e criam uma linha sólida em torno do gráfico. Para adicionar linhas verticais sobre as marcações maiores do eixo selecione o gráfico com o mouse. Então vá para o menu GRÁFICO e selecione OPÇÕES DE GRÁFICO. Na janela que aparecerá, selecione Linhas de Grade. Para o Valor (X), marque Maiores para as linhas de grade. Então selecione a aba para a Legenda e remova a marcação de Mostrar Legendas. As legendas desaparecerão. Clique em OK. Você deve ter percebido que pode formatar virtualmente qualquer parte do gráfico.

Clique sobre a borda externa do gráfico e aparecerão alças. Segure uma das alças da direita e redimensione o gráfico de maneira que ele não se estenda para além da coluna F da planilha.

Segure a alça de baixo e redimensione o gráfico de maneira que ele não se estenda para além da linha 15. Quando você redimensionou o gráfico as letras e os números encolheram. Faça um clique duplo sobre cada conjunto de números e troque a fonte para 8 pontos. Faça um clique duplo sobre os rótulos e troque as letras para 9 pontos. Seu gráfico agora parece com o mostrado na Figura 3-5.

Para escrever no gráfico, vá ao menu EXIBIR e selecione a opção BARRA DE FERRAMENTAS e, em seguida, a opção DESENHO. Selecione a opção Caixa de Texto da barra de ferramentas, clique dentro do gráfico e você pode começar a digitar o texto desejado. Você pode mover a posição das letras e modificar o seu formato. Você também pode desenhar setas no gráfico selecionado na barra de ferramentas inferior o tipo de Seta desejada. Se você fizer um duplo clique sobre um dos pontos do gráfico, aparecerá um boxe que permite a mudança do tipo de símbolo.

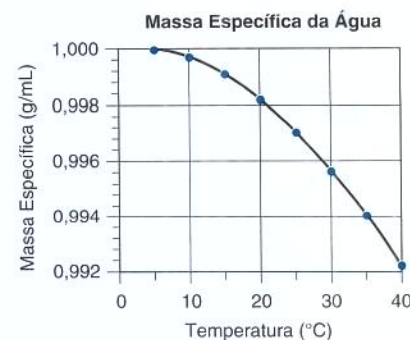



Figura 3-5 Gráfico da Figura 3-4 após reformatação.

Pergunte a Você Mesmo

3-F. Reproduza a planilha eletrônica da Figura 3-4 e o gráfico da Figura 3-5 no seu computador.

Equações Importantes

Definição de logaritmo	Se $n = 10^a$, então a é o logaritmo de n.
Definição de antilogaritmo	Se $n = 10^a$, então n é o antilogaritmo de a.
Incerteza relativa	$\text{incerteza relativa} = \dfrac{\text{incerteza absoluta}}{\text{valor da medida}}$
Incerteza relativa percentual	incerteza relativa percentual = 100 × incerteza relativa
Incerteza na adição e na subtração	$e_4 = \sqrt{e_1^2 + e_2^2 + e_3^2}$ (utilize as incertezas absolutas)
	e_4 = incerteza na resposta final
	e_1, e_2, e_3 = incerteza nos termos individuais
Incerteza na multiplicação e na divisão	$\%e_4 = \sqrt{\%e_1^2 + \%e_2^2 + \%e_3^2}$ (utilize as incertezas relativas)

Termos Importantes

algarismo significativo
antilogaritmo
característica
erro aleatório
erro determinado
erro indeterminado
erro sistemático
exatidão
incerteza absoluta
incerteza relativa
logaritmo
mantissa
precisão

Problemas

3-1. Arredonde cada número como se indica:
(a) 1,236 7 para 4 algarismos significativos
(b) 1,238 4 para 4 algarismos significativos
(c) 0,135 2 para 3 algarismos significativos
(d) 2,051 para 2 algarismos significativos
(e) 2,005 0 para 3 algarismos significativos

3-2. Arredonde cada número para três algarismos significativos: **(a)** 0,216 74; **(b)** 0,216 5; **(c)** 0,216 500 3; **(d)** 0,216 49.

3-3. Indique quantos algarismos significativos existem em **(a)** 0,305 0; **(b)** 0,003 050; **(c)** $1{,}003 \times 10^4$.

3-4. Escreva cada resposta com o número correto de algarismos:
(a) 1,0 + 2,1 + 3,4 + 5,8 = 12,300 0
(b) 106,9 − 31,4 = 75,500 0
(c) $107{,}868 - (2{,}113 \times 10^2) + (5{,}623 \times 10^3) = 5\,519{,}568$
(d) $(26{,}14/37{,}62) \times 4{,}38 = 3{,}043\,413$
(e) $(26{,}14/37{,}62 \times 10^8) \times (4{,}38 \times 10^{-2}) = 3{,}043\,413 \times 10^{-10}$
(f) $(26{,}14/3{,}38) + 4{,}2 = 11{,}933\,7$
(g) $\log (3{,}98 \times 10^4) = 4{,}599\,9$
(h) $10^{-6{,}31} = 4{,}897\,79 \times 10^{-7}$

3-5. Escreva cada resposta com o número correto de algarismos:
(a) 3,021 + 8,99 = 12,011
(b) 12,7 − 1,83 = 10,87
(c) $6{,}345 \times 2{,}2 = 13{,}959\,0$
(d) $0{,}030\,2 \div (2{,}114\,3 \times 10^{-3}) = 14{,}283\,69$
(e) $\log (2{,}2 \times 10^{-18}) = ?$
(f) antilog (−2,224) = ?
(g) $10^{-4{,}555} = ?$

3-6. Encontre a massa fórmula do **(a)** $BaCl_2$ e **(b)** $C_{31}H_{32}O_8N_2$ com o número correto de algarismos significativos.

3-7. Utilizando o número correto de algarismos significativos, calcule a massa fórmula do $Mn_2(CO)_{10}$.

3-8. Por que utilizamos aspas na palavra *real* na sentença de que a exatidão se refere a quão próximo um valor medido está do valor "real"?

3-9. **(a)** Explique a diferença entre erro sistemático e erro aleatório. Diga se os erros em **(b)**-**(e)** são aleatórios ou sistemáticos:

(b) Quando se usa uma pipeta de 25 mL que transfere de forma contínua 25,031 ± 0,009 mL.

(c) Quando se usa uma bureta de 10 mL e esta transfere habitualmente 1,98 ± 0,01 mL quando usada para transferir um volume de exatamente da marca 0 até 2 mL. Quando se usa esta mesma bureta e esta transfere habitualmente 2,03 ± 0,02 mL quando usada para transferir um volume de exatamente da marca 2 até 4 mL.

(d) Quando se transferiu um volume de água de exatamente 0,00 até 2,00 mL, através de uma bureta de 10 mL, e a massa transferida foi de 1,983 9 g. Ao se repetir esta mesma operação, a massa transferida foi de 1,990 0 g.

(e) Um volume de 20,0 μL, de uma determinada solução, foi injetado quatro vezes consecutivas em um cromatógrafo (como na Figura 0-6). A área do pico correspondente à solução, em unidades arbitrárias, foi: 4 383, 4 410, 4 401 e 4390.

(f) Um funil limpo, que está no laboratório desde o semestre passado, tem uma massa de 15,4329 g. Quando cheio com um precipitado sólido e seco cuidadosamente em uma estufa a 110°C, a massa foi de 15,8456 g. A massa calculada para o precipitado foi, portanto, 15,8456 – 15,432 9 = 0,412 7 g. O erro na massa do precipitado é sistemático ou aleatório (ou ambos)?

3-10. Reescreva o número 3,123 56 (±0,167 89%) nas formas **(a)** número (± incerteza absoluta) e **(b)** número (± incerteza relativa percentual) com o número de algarismos significativos apropriado.

3-11. Calcule as incertezas absoluta e relativa percentual e escreva cada resposta com um número apropriado de algarismos significativos.

(a) 6,2 (±0,2) − 4,1 (±0,1) = ?

(b) 9,43 (±0,05) × 0,016 (±0,001) = ?

(c) [6,2 (±0,2) − 4,1 (±0,1)] ÷ 9,43 (±0,05) = ?

(d) 9,43 (±0,05) × {[6,2 (±0,2) × 10^{-3}] + [4,1 (±0,1) × 10^{-3}]} = ?

3-12. Calcule as incertezas absoluta e relativa percentual e escreva cada resposta com um número apropriado de algarismos significativos.

(a) [12,41 (±0,09) ÷ 4,16 (±0,01)] × 7,068 2 (±0,000 4) = ?

(b) [3,26 (±0,10) × 8,47 (±0,05)] − 0,18 (±0,06) = ?

(c) 6,843 (±0,008) × 10^4 ÷ [2,09 (±0,04) − 1,63 (±0,01)] = ?

3-13. Calcule as incertezas absoluta e relativa percentual e escreva cada resposta com um número apropriado de algarismos significativos.

(a) 9,23 (±0,03) + 4,21 (±0,02) − 3,26 (±0,06) = ?

(b) 91,3 (±1,0) × 40,3 (±0,2)/21,2 (±0,2) = ?

(c) [4,97 (±0,05) − 1,86 (±0,01)]/21,2 (±0,2) = ?

(d) 2,016 4 (±0,000 8) + 1,233 (±0,002) + 4,61 (±0,01) = ?

(e) 2,016 4 (±0,000 8) × 10^3 + 1,233 (±0,002) × 10^2 + 4,61 (±0,01) × 10^1 = ?

3-14. Calcule as incertezas absoluta e relativa percentual e escreva cada resposta com um número apropriado de algarismos significativos.

(a) 3,4 (±0,2) + 2,6 (±0,1) = ?

(b) 3,4 (±0,2) ÷ 2,6 (±0,1) = ?

(c) [3,4 (±0,2) × 10^{-8}] ÷ [2,6 (±0,1) × 10^3] = ?

(d) [3,4 (±0,2) − 2,6 (±0,1)] × 3,4 (±0,2) = ?

3-15. *Incerteza na massa molecular.* A tabela periódica na parte interna da capa deste livro tem uma nota na legenda sobre as incertezas na massa atômica. Aqui está um exemplo de como encontrar a incerteza na massa molecular. Para o composto diborana, B_2H_6, primeiro multiplique a incerteza em cada massa atômica pelo número de átomos na fórmula:

2B: 2 × 10,811 ± 0,007	= 21,622	± 0,014
6H: 6 × 1,007 94 ± 0,000 07	= 6,047 64	± 0,000 42
soma	= 27,669 64	± ?

Então, encontre a incerteza na soma das massas atômicas através da fórmula para a adição:

$$\text{incerteza} = \sqrt{e_1^2 + e_2^2} = \sqrt{0{,}014^2 + 0{,}000\,42^2} = 0{,}014$$

massa molecular = 27,670 ± 0,014 (ou 27,67 ± 0,01)

Expresse a massa molecular (± incerteza) do benzeno, C_6H_6, com o número correto de algarismos significativos.

3-16. Como no Problema 3-15, expresse a massa molecular do $C_6H_{13}B$ com o número correto de algarismos significativos e encontre sua incerteza.

3-17. **(a)** Demonstre que a massa fórmula do NaCl é 58,443 (±0,002) g/mol.

(b) Para preparar uma solução de NaCl, precisamos pesar 2,634(±0,002) g e dissolver a massa em um balão volumétrico cujo volume é 100,00 (± 0,08) mL. Calcule a molaridade do NaCl e a sua incerteza com o número apropriado de algarismos.

3-18. **(a)** Para utilizar em uma titulação de iodo, você preparou uma solução de 0,222 2 (±0,000 2) g de KIO_3 [MF 214,001 0 (±0,000 9)] em 50,00 (±0,05) mL. Ache a molaridade e a sua incerteza com o número de algarismos significativos apropriado.

(b) Poderia sua resposta ser afetada significativamente se o seu reagente fosse somente 99,9% puro?

3-19. Um volume de solução de 500,0 ± 0,2 mL foi preparado pela dissolução de 25,00 ± 0,03 mL de metanol (CH_3OH, massa específica = 0,791 4 ± 0,000 2 g/mL, massa molecular = 32,041 9 ± 0,000 9 g/mol) em clorofórmio. Ache a molaridade ± incerteza do metanol.

3-20. Seu professor lhe pediu para preparar 2,00 L de NaOH 0,169 M a partir de uma solução estoque de NaOH 53,4 (±0,4) % em massa com uma massa específica de 1,52(±0,01) g/mL.

(a) Quantos mililitros da solução estoque você precisará?

(b) Se a incerteza na transferência do NaOH foi de ±0,10 mL, calcule a incerteza absoluta na molaridade (0,169 M). Assuma como desprezíveis as incertezas na massa fórmula do NaOH e no volume final.

3-21. *Calculador de massa fórmula*. Reproduza a planilha eletrônica mostrada aqui. As massas atômicas estão na coluna A. Os números de átomos estão nas colunas B até E. Escreva uma fórmula na coluna F para calcular a massa fórmula a partir das massas da coluna A e os números de átomos. Achei

esta planilha eletrônica extremamente útil. Se você precisar, adicione mais massas atômicas à coluna A e adicione colunas entre E e F para átomos adicionais.

	A	B	C	D	E	F	G
1	Calculador de Massa Fórmula					Massa	
2		C	H	O	N	fórmula	
3	C =	1	4	1		32,0419	CH3OH
4	12,0107	5	5	1	1	95,0993	C5H5NO
5	H =						
6	1,00794						
7	O =						
8	15,9994						
9	N =						
10	14,0067						

3-22. *Fazendo um gráfico.* O CO_2 atmosférico tem sido aumentado pela queima de combustíveis fósseis desde o alvorecer da idade industrial, como mostrado na figura a seguir.

Copie os dados a seguir em duas colunas de uma planilha eletrônica e utilize a planilha eletrônica para reproduzir o gráfico. Ajuste os eixos de maneira que a escala e as marcações do eixo sejam as mesmas do gráfico.

Ano	CO_2 (ppm)	Ano	CO_2 (ppm)	Ano	CO_2 (ppm)
1603	274	1889	295	1974	330
1646	277	1903	299	1978	335
1691	276	1925	305	1982	341
1747	277	1937	309	1986	347
1776	279	1945	311	1990	354
1795	284	1959	316	1994	359
1823	285	1965	320	1998	367
1843	286	1970	326	2002	373

Como Você Faria Isso?

3-23. Aqui estão dois métodos que você pode utilizar para preparar uma solução diluída de nitrato de prata:

Método 1: pese 0,046 3 g de $AgNO_3$ e dissolva em um balão volumétrico de 100 mL.

Método 2: pese 0,463 0 g de $AgNO_3$ e dissolva em um balão volumétrico de 100 mL. Então, pipete 10 mL dessa solução para em um novo balão volumétrico de 100 mL e dilua até a marca.

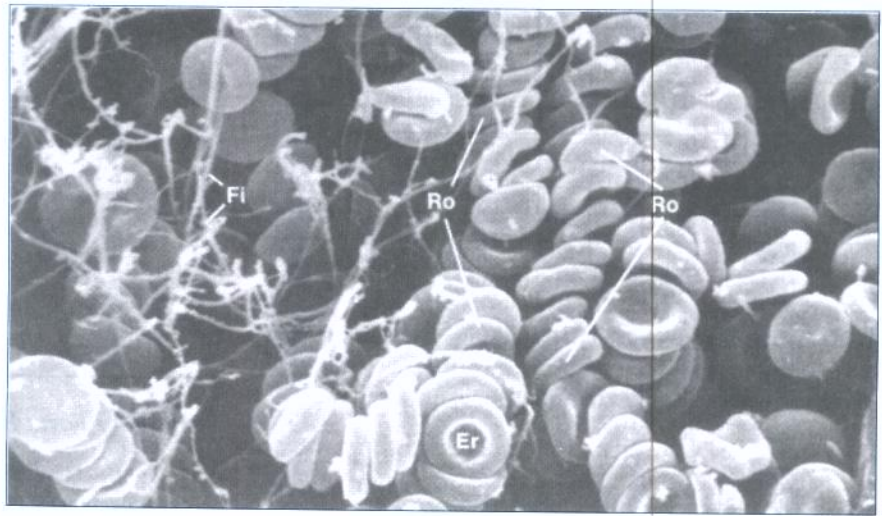
A incerteza na balança é de ±3 na última casa decimal. Qual método é mais exato?

Leitura Complementar

J. R. Taylor, An *Introduction to Error Analysis*, 2nd ed. (Sausalito, CA: University Science Books, 1997).

E. J. Billo, *Microsoft Excel for Chemists*, 2nd ed. (New York: Wiley, 2001).

R. de Levie, *How to Use Excel® in Analytical Chemistry and in General Scientific Data Analysis* (Cambridge: Cambridge University Press, 2001).

A Contagem das Minhas Hemácias Está Alta Hoje?

Células vermelhas do sangue (eritrócitos, Er) emaranhadas em filamentos de fibrina (Fi) em um coágulo sanguíneo. Pilhas de eritrócitos em um coágulo são chamadas de formação em rolo (Ro). [De R. H. Kardon, *Tissues and Organs* (San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1978), p. 39.]

Todas as medidas possuem um erro experimental, portanto é impossível se ter certeza absoluta de um resultado. Contudo, estamos sempre procurando respostas para questões como "A contagem das minhas hemácias está mais alta hoje do que o normal?" Se a contagem feita hoje for duas vezes maior do que a habitual, provavelmente ela está maior do que o normal. Mas e se a contagem "maior" não estiver excessivamente acima da contagem "normal"?

Contagem em dias "normal"		Contagem de hoje
5,1 5,3 4,8 5,4 5,2	$\times\ 10^6$ células/μL	$5{,}6 \times 10^6$ células/μL

O número 5,6 é maior do que os cinco valores normais, mas a variação aleatória nos valores normais pode nos levar a esperar que 5,6 seja observado em vários dias "normais".

O estudo da estatística permite-nos dizer que, considerando um longo período de tempo, o valor de hoje deverá ser observado em 1 em cada 20 dos dias normais. É você quem deve ainda decidir o que fazer com essa informação.

CAPÍTULO 4

Estatística

Medidas experimentais sempre trazem consigo algum erro aleatório, logo nenhuma conclusão pode ser tirada com certeza absoluta. A estatística fornece ferramentas que possibilitam chegar a conclusões que possuam uma grande probabilidade de estarem corretas, assim como de rejeitar conclusões que sejam improváveis. Este capítulo descreve testes básicos de estatística e introduz o método dos mínimos quadrados para a elaboração de curvas de calibração.

A estatística lida somente com o erro aleatório, e não com a determinação da origem do erro. Temos que estar sempre atentos e tentar detectar e evitar os erros sistemáticos. Dois bons procedimentos para detectar erros sistemáticos são analisar padrões certificados, a fim de verificar se o método empregado fornece os resultados esperados, ou usar diferentes métodos de análise e verificar se os resultados concordam.

4-1 A Distribuição Gaussiana

As células nervosas se comunicam com as células dos músculos através da liberação de moléculas neurotransmissoras adjacentes ao músculo. Como é visto na Figura 4-1, os neurotransmissores se ligam a proteínas da membrana da célula do músculo e abrem canais que permitem a difusão de cátions para o interior da célula. A entrada dos íons na célula dispara a contração do músculo.

Bert Sakmann e Erwin Neher dividiram o prêmio Nobel de Medicina ou Fisiologia em 1991 pelo seu trabalho sobre transmissão de sinais em junções neuromusculares.

Os canais são todos do mesmo tamanho, de forma que todos os canais deveriam permitir velocidades de passagem de íons similares através da membrana. Pelo fato de que os íons são partículas carregadas, o fluxo de íons é equivalente ao fluxo de eletricidade que atravessa a membrana. Das 922 respostas dos canais de íons coletadas e apresentadas na Figura 4-2, 190 delas se situam no intervalo estreito de 2,64 a 2,68 pA (picoampères, 10^{-12} ampères), representada pela barra mais alta localizada no centro do gráfico. O conjunto das próximas respostas mais prováveis se situa no intervalo localizado imediatamente à direita da barra mais alta, e o terceiro conjunto de respostas mais prováveis se situa no intervalo localizado imediatamente à esquerda da barra mais alta.

Figura 4-1 (*a*) Na ausência de neurotransmissores, o canal de íons está fechado e os cátions não podem entrar nas células musculares. (*b*) Na presença de neurotransmissores o canal se abre, os cátions entram na célula e a ação do músculo é iniciada.

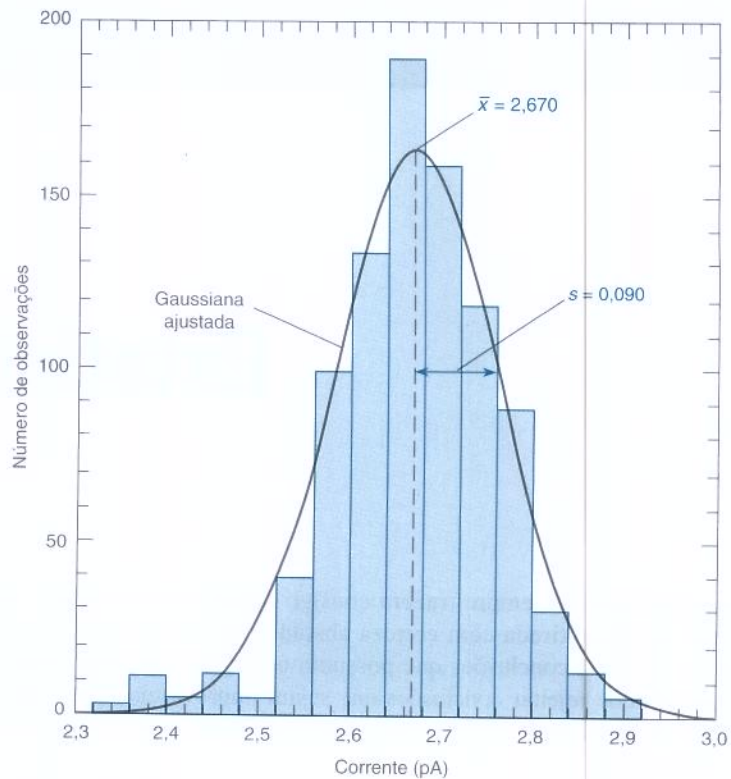



Figura 4-2 Corrente de cátions observada passando através de canais individuais de uma célula de músculo de rã. A linha suave é a curva gaussiana, que tem a mesma média e o mesmo desvio-padrão que os dados medidos. O gráfico de barras também é chamado de *histograma*. [Dados extraídos de Nobel Lecture of B. Sakmann. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, 830.]

O gráfico de barras da Figura 4-2 é típico de muitas medidas feitas em laboratório: a resposta mais provável está no centro, e a probabilidade de observar outras respostas diminui à medida que a distância do centro aumenta. A curva suave em forma de sino, superposta aos dados na Figura 4-2, é chamada de **distribuição Gaussiana**. Quanto maior o número de medidas realizadas sobre qualquer sistema físico, mais próximo o gráfico de barras se torna da curva suave.

Média e Desvio-Padrão

A *média* localiza o centro da distribuição.

O *desvio-padrão* mede a *largura* da distribuição.

Uma distribuição gaussiana é caracterizada por uma *média* e um *desvio-padrão*. A média é o *centro* da distribuição, e o desvio-padrão indica a *largura* da distribuição.

A **média** aritmética, $\bar{x}$, também chamada simplesmente de **média**, é a soma de todos os valores medidos dividida pelo número de medidas.

Média aritmética:

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n} = \frac{1}{n}(x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_n) \tag{4-1}$$

Quanto menor for o desvio-padrão, mais *precisos* (reprodutíveis) são os resultados. Uma precisão elevada não significa necessariamente uma *exatidão* (acurácia) elevada, que significa estar o valor encontrado mais próximo do valor real da medida.

onde cada x_i é um valor medido. A letra grega maiúscula sigma, Σ, é o símbolo de somatório. Na Figura 4-2 o valor médio é indicado pela linha tracejada, localizada em 2,670 pA.

O **desvio-padrão**, s, é uma medida da largura da distribuição. *Quanto menor for o desvio-padrão, mais estreita será a distribuição.*

Desvio-padrão:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \tag{4-2}$$

Na Figura 4-2, s = 0,090 pA. A Figura 4-3 mostra que se o valor do desvio-padrão for duplicado, a curva gaussiana para o mesmo número de observações será menor e mais larga.

O *desvio-padrão relativo* é igual ao desvio-padrão dividido pela média. Ele é usualmente expresso como uma porcentagem. Para s = 0,090 pA e $\bar{x}$ = 2,670 pA, o desvio-padrão relativo é (0,090/2,670) × 100 = 3,4%.

A quantidade $n - 1$ no denominador da Equação 4-2 é chamada de *graus de liberdade*. Inicialmente temos n dados independentes, que representam n partes de informação. Após calcularmos o valor da média restarão agora somente $n - 1$ partes independentes de informação, uma vez que podemos agora calcular o valor do enésimo dado, já que conhecemos os outros $n - 1$ dados e a média.

Os símbolos $\bar{x}$ e s são aplicados para um conjunto finito de medidas. Para um conjunto infinito de dados, a média verdadeira (chamada de *média da população*) é simbolizada pela letra grega μ (mu, que é lida como "mi") e o desvio-padrão da polulação é representado pela letra grega σ (sigma minúsculo).

O termo *variança* é encontrado em muitas aplicações. **Variança** é o quadrado do desvio-padrão.

Figura 4-3 Curvas gaussianas mostrando o efeito ocasionado pela duplicação do valor do desvio-padrão. O número de observações descrito por curva é o mesmo.

Exemplo Média e Desvio-padrão

Calcule a média aritmética, o desvio-padrão e o desvio-padrão relativo para o conjunto de medidas (7, 18, 10, 15).

SOLUÇÃO A média é

$$\bar{x} = \frac{7 + 18 + 10 + 15}{4} = 12_{,5}$$

Para evitar a acumulação de erros de arredondamento, conserve mais um algarismo para a média e para o desvio padrão do que os apresentados nos dados originais. O desvio-padrão é

$$s = \sqrt{\frac{(7 - 12_{,5})^2 + (18 - 12_{,5})^2 + (10 - 12_{,5})^2 + (15 - 12_{,5})^2}{4 - 1}} = 4_{,9}$$

A média e o desvio-padrão devem terminar, ambos, na *mesma casa decimal*. Para $\bar{x} = 12_{,5}$, escrevemos $s = 4_{,9}$. O desvio-padrão relativo é $(4_{,9}/12_{,5}) \times 100 = 39\%$.

Teste a Você Mesmo Com o auxílio de uma calculadora, utilize as funções média e desvio-padrão e mostre que você pode reproduzir os resultados obtidos neste exemplo.

Se com a calculadora você obteve 4,3 em vez de 4,9, é porque a programação da calculadora está usando $n = 4$ no denominador no lugar de $n - 1 = 4 - 1$. O fator correto é $n - 1$.

O Excel tem funções pré-programadas para o cálculo da média e do desvio-padrão. Entre com os números 7, 18, 10 e 15 nas células A1 até A4 de uma planilha eletrônica. Na célula A5 insira a fórmula "=Média(A1:A4)"; e na célula A6, insira a fórmula "= Desvpad(A1:A4)". Resultados na planilha mostrada na margem reproduzem aqueles obtidos no exemplo anterior. Para conhecer a lista de funções pré-programadas do Excel utilize o comando INSERIR, na barra de ferramentas, e selecione o comando FUNÇÃO. Um clique duplo sobre uma função apresenta uma caixa de texto com a descrição de utilização da mesma.

	A	B
1	7	
2	18	
3	10	
4	15	
5	12,50	
6	4,93	
7	A5 = Média(A1:A4)	
8	A6 = Desvpad(A1:A4)	

Outros termos que você deve conhecer são a mediana e a amplitude. A *mediana* é o número do meio de uma série de medidas. Quando as medidas (8, 17, 11, 14, 12) são ordenadas do menor para o maior valor obtemos (8, 11, 12, 14, 17), onde o número do meio (12) é a mediana. Para um número par de medidas a mediana será a média dos dois números centrais da série após a ordenação dos mesmos. Para as medidas (8, 11, 12, 14) a mediana é igual a 11,5. Algumas pessoas preferem usar a mediana em vez da média para analisar os seus dados pelo fato de a mediana ser menos influenciada por valores muito afastados dos demais. A *amplitude* é a diferença entre o maior e o menor valor obtido para as medidas. A amplitude de (8, 17, 11, 14, 12) é igual a 17 – 8 = 9.

Desvio-padrão e Probabilidade

Em uma distribuição gaussiana ideal, 68,3 % das medidas se encontram no intervalo de um desvio-padrão em cada um dos lados da média (no intervalo $\mu \pm \sigma$). Ou seja, 68,3% da área sob uma curva gaussiana se encontram no intervalo $\mu \pm \sigma$, como pode ser visto na Figura 4-3. O percentual de medidas que se encontra no intervalo $\mu \pm 2\sigma$ é 95,5% e no intervalo $\mu \pm 3\sigma$ é 99,7%. Para dados reais que possuam desvio-padrão s, cerca de 1 medida em uma série de 20 (4,5%) se encontrará fora do intervalo $\bar{x} \pm 2s$, e somente 3 em uma série de 1 000

Tabela 4-1 Porcentagem de observações na distribuição gaussiana

Amplitude	Distribuição gaussiana	Observado na Figura 4-2
$\mu \pm 1\sigma$	68,3%	71,0%
$\mu \pm 2\sigma$	95,5	95,6
$\mu \pm 3\sigma$	99,7	98,5

Pergunta Qual a fração de observações que se espera estar situada abaixo de $\mu - 3\sigma$ em uma distribuição gaussiana?

medições (0,3%) serão encontradas fora do intervalo $\bar{x} \pm 3s$. A Tabela 4-1 apresenta a correspondência entre o comportamento de uma distribuição gaussiana e as medidas apresentadas na Figura 4-2.

Uma distribuição gaussiana é simétrica. Se 4,5% das medidas se encontrarem fora do intervalo $\mu \pm 2\sigma$, implica que 2,25% das medidas estarão acima do valor $\mu + 2\sigma$ e 2,25% estarão abaixo do valor $\mu - 2\sigma$.

Pergunte a Você Mesmo

4-A. Calcule a média, o desvio-padrão, o desvio-padrão relativo, a mediana e a amplitude para os números 821, 783, 834 e 855. Todos os resultados, com exceção da amplitude, deverão ser expressos com um algarismo a mais além do último algarismo significativo.

4-2 Teste *t* de Student

"Student" foi o pseudônimo de W.S. Gosset, cujo empregador, a Cervejaria Guinness, da Irlanda, restringiu as publicações por razões de direito de propriedade intelectual. Devido à importância do trabalho de Gosset, ele teve permissão para publicá-lo em 1908, mas sob um nome fictício.

O **teste *t* de Student** é uma ferramenta estatística utilizada para expressar intervalos de confiança e para a comparação de resultados de experimentos diferentes. É uma ferramenta que pode ser utilizada, por exemplo, para calcular a probabilidade de que sua contagem de hemácias será encontrada num certo intervalo nos dias "normais".

Intervalos de Confiança

A partir de um número limitado de medidas não é possível encontrar a média real de uma população, μ, ou o desvio-padrão verdadeiro, σ. O que podemos determinar são $\bar{x}$ e s, a média e o desvio-padrão da amostra. O **intervalo de confiança** é um intervalo de valores dentro do qual existe uma probabilidade especificada de se encontrar a média real. Dizemos que a média real, μ, deve se localizar a uma certa distância da média das medidas, $\bar{x}$. O intervalo de confiança varia de $-ts/\sqrt{n}$, abaixo do valor de $\bar{x}$, até $+ts/\sqrt{n}$ acima do valor de $\bar{x}$:

Tabela 4-2 Valores do teste *t* de Student

Graus de liberdade	Nível de confiança (%) 50	90	95	98	99	99,5	99,9
1	1,000	6,314	12,706	31,821	63,656	127,321	636,578
2	0,816	2,920	4,303	6,965	9,925	14,089	31,598
3	0,765	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	12,924
4	0,741	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	8,610
5	0,727	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	6,869
6	0,718	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,959
7	0,711	1,895	2,365	2,998	3,500	4,029	5,408
8	0,706	1,860	2,306	2,896	3,355	3,832	5,041
9	0,703	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,781
10	0,700	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,587
15	0,691	1,753	2,131	2,602	2,947	3,252	4,073
20	0,687	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,850
25	0,684	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,725
30	0,683	1,697	2,042	2,457	2,750	3,030	3,646
40	0,681	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,551
60	0,679	1,671	2,000	2,390	2,660	2,915	3,460
120	0,677	1,658	1,980	2,358	2,617	2,860	3,373
∞	0,674	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,291

Nos cálculos dos intervalos de confiança σ pode ser substituído por s na Equação 4-3, isso se tivermos bastante experiência com um determinado método em particular, ou seja, se já tivermos determinado seu desvio-padrão populacional "real". Se σ for usado em vez de s, o valor de t a ser utilizado na Equação 4-3 será obtido da última linha da Tabela 4-2.

Usando o intervalo de confiança:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (4\text{-}3)$$

onde s é o desvio-padrão das medidas, n é o número de observações (medidas) e t é o valor do teste t de Student obtido da Tabela 4-2. Lembre-se de que nessa tabela o valor dos *graus de liberdade* é igual a $n - 1$. Se há cinco valores de dados, teremos quatro graus de liberdade.

Exemplo Cálculo de Intervalos de Confiança

O teor de carboidratos de uma glicoproteína (uma proteína com açúcares fixados a ela) foi determinado como igual a 12,6; 11,9; 13,0; 12,7 e 12,5 g de carboidratos por 100 g de proteína. Calcule os intervalos de confiança de 50% e 90% para o teor de carboidrato.

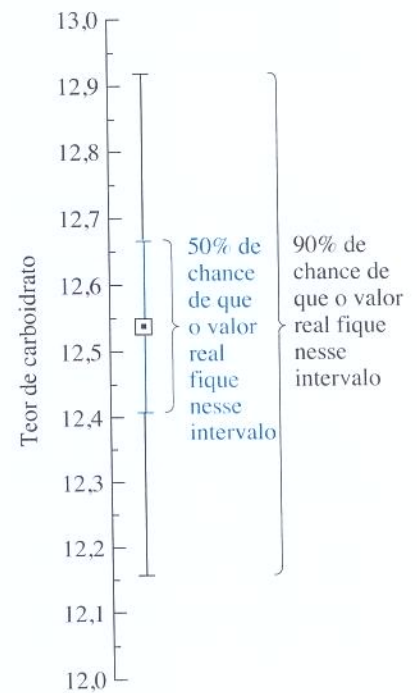
SOLUÇÃO Primeiro calculamos $\bar{x} = 12{,}5_4$ e $s = 0{,}4_0$ para as cinco medidas. Para encontrarmos o intervalo de confiança de 50% obtemos o valor de t na Tabela 4-2 na coluna encabeçada por 50 e na linha correspondente a *quatro* graus de liberdade (graus de liberdade $= n - 1$). O valor de t é 0,741, logo o intervalo de confiança de 50% é

$$\mu\ (50\%) = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 12{,}5_4 \pm \frac{(0{,}741)(0{,}4_0)}{\sqrt{5}} = 12{,}5_4 \pm 0{,}1_3$$

O intervalo de confiança de 90% é

$$\mu\ (90\%) = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 12{,}5_4 \pm \frac{(2{,}132)(0{,}4_0)}{\sqrt{5}} = 12{,}5_4 \pm 0{,}3_8$$

Estes cálculos significam que existe uma chance de 50% de que a média real, μ, esteja no intervalo $12{,}5_4 \pm 0{,}1_3$ ($12{,}4_1$ a $12{,}6_7$). Existe uma chance de 90% de que μ esteja no intervalo $12{,}5_4 \pm 0{,}3_8$ ($12{,}1_6$ a $12{,}9_2$).

Teste a Você Mesmo Se $\bar{x}$ e s permanecerem inalterados, mas existem 10 medidas em vez de 5, qual seria o intervalo de confiança de 90%? (**Resposta:** $12{,}5_4 \pm 0{,}2_3$)

Nesse momento você deverá achar o Boxe 4-1 interessante.

Boxe 4-1 A Química Analítica e a Lei

Aqui está uma citação que você deve conhecer:[1]

> Químicos analíticos devem sempre enfatizar para o público que *a característica crucial e mais importante de qualquer resultado... é o estabelecimento adequado de seu intervalo de incerteza*. Advogados geralmente tendem a ignorar as incertezas para tentar formular afirmações inequívocas; portanto, um intervalo de incerteza tem que ser claramente definido nos casos que envolvem questões judiciais e/ou processos de execução. Caso contrário, o valor de 1,001 sem uma especificação de incerteza pode ser visto, por exemplo, como excedendo legalmente um nível permitido de 1.

Alguns limites legais não têm qualquer fundamento científico. A Emenda Delaney à lei federal americana de Alimentos, Medicamentos e Cosméticos, de 1958, estabelece que "nenhum aditivo [em alimento processado] deve ser considerado seguro se houver suspeita de que induz câncer quando ingerido por homens ou animais...". Isto significa que nenhum nível detectável de qualquer pesticida carcinogênico (causador de câncer) pode permanecer em alimentos processados, mesmo que o nível esteja bem abaixo daquele que pode causar câncer. Em 1958 a sensibilidade dos ensaios analíticos era relativamente baixa. À medida que os métodos analíticos se tornaram mais sensíveis o limite detectável de resíduos químicos diminuiu de 10^3 a 10^6. Uma concentração que podia ser aceitável em 1958 era 10^6 vezes maior do que o limite legal de 1995, independentemente de existir alguma evidência de que um nível baixo como esse fosse nocivo. Em 1996 o Congresso americano finalmente mudou a lei para que a regulamentação de pesticidas fosse fundamentada numa abordagem baseada na saúde. Os pesticidas seriam supostamente permitidos em um nível no qual houvesse uma "razoável certeza de ausência de perigo à saúde". Para os carcinogênicos o nível permitido provavelmente será determinado na concentração que produza menos de um caso de câncer por milhão de pessoas expostas. Infelizmente, a base científica para prever os efeitos de uma exposição de nível baixo para a saúde humana é deficiente.

Exatidão: proximidade do valor "real"
Precisão: reprodutibilidade

Aumentando a Confiabilidade dessas Medições

Desejamos sempre obter a maior acurácia (exatidão) e precisão possíveis. Os erros sistemáticos reduzem a exatidão de uma medida. Se um medidor de pH não está corretamente calibrado fornecerá leituras inexatas, não importando o quão precisas (reprodutíveis) elas sejam. Proceder à medição utilizando-se dois métodos analíticos distintos é uma boa maneira de detectar erros sistemáticos. O fato de os resultados não concordarem dentro do grau de incerteza esperado é um indicativo de que existem erros sistemáticos.

A repetição das medições aumenta a confiabilidade:
Se $s = 2{,}0\%$, 3 medições fornecem um intervalo de confiança de 95% igual a 5,0%:

$$\frac{\pm ts}{\sqrt{n}} = \frac{(4{,}303)(2{,}0\%)}{\sqrt{3}} = \pm 5{,}0\%$$

Fazendo-se 9 medições ocorre a redução do intervalo de confiança de 95% para 1,5%:

$$\frac{\pm ts}{\sqrt{n}} = \frac{(2{,}306)(2{,}0\%)}{\sqrt{9}} = \pm 1{,}5\%$$

(Valores de t foram obtidos da Tabela 4-2.)

Uma maior precisão resulta em intervalos de confiança menores. O intervalo de confiança é igual a $\pm ts/\sqrt{n}$. Para diminuir o tamanho do intervalo de confiança executamos um número maior de medições (aumentando n) ou diminuindo o valor do desvio-padrão (s). O único modo de reduzir s é melhorar o procedimento experimental no sentido de torná-lo mais preciso. Na ausência de uma melhoria do procedimento experimental, a maneira de reduzir o intervalo de confiança é aumentar o número de medições. Dobrando-se o número de medições o fator $1/\sqrt{n}$ é diminuído por um fator de $1/\sqrt{2} = 0{,}71$.

Comparação entre Médias Utilizando o Teste t de Student

O teste t de Student pode ser usado para comparar dois conjuntos de medidas com o intuito de decidir se eles são ou não "estatisticamente diferentes". Dizemos que estamos testando a hipótese nula quando pressupomos que as médias dos dois conjuntos de medidas *não sejam diferentes*. Adotaremos o seguinte padrão: caso haja menos do que 1 chance em 20 de que a diferença entre os dois conjuntos de medidas seja devida à variações aleatórias dos dados, então a diferença entre eles será considerada significativa. Esse critério nos fornece 95% de confiança em concluir que os dois conjuntos de dados sejam diferentes. Existe uma probabilidade de 5% de que nossa conclusão esteja errada.[2]

Um exemplo é dado pelo trabalho de Lorde Rayleigh (John W. Strutt), que ganhou o Prêmio Nobel, em 1904, pela descoberta do gás inerte argônio – uma descoberta que foi feita quando ele observou uma discrepância entre dois grupos de medidas da densidade do gás nitrogênio. Na época de Rayleigh sabia-se que o ar seco era composto por aproximadamente um quinto de oxigênio e quatro quintos de nitrogênio. Rayleigh removeu o oxigênio do ar misturando a amostra de ar com cobre aquecido ao rubro [$Cu(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CuO(s)$]. Ele então mediu a massa específica do gás remanescente coletando um determinado volume fixo do gás, a temperatura e pressão constantes. Ele então preparou o mesmo volume de nitrogênio puro, mediante a decomposição química do óxido nitroso (N_2O), do óxido nítrico (NO) ou do nitrito de amônio ($NH_4^+NO_2^-$). A Figura 4-4 e a Tabela 4-3 mostram a massa do gás coletado em cada experiência. A massa média do gás coletado do ar foi 0,46 % maior do que a massa média do mesmo volume de gás obtido de fontes químicas.

Tabela 4-3 Massas do gás rico em nitrogênio isolado por Lorde Rayleigh

Do ar	Da decomposição química
2,310 17	2,301 43
2,309 86	2,298 90
2,310 10	2,298 16
2,310 01	2,301 82
2,310 24	2,298 69
2,310 10	2,299 40
2,310 28	2,298 49
—	2,298 89
Média	
$2{,}310\ 10_9$	$2{,}299\ 47_2$
Desvio-padrão	
$0{,}000\ 14_3$	$0{,}001\ 37_9$

FONTE: R. D. Larsen, *J. Chem. Ed.* **1990**, 67, 925.

Se as medidas de Rayleigh não tivessem sido efetuadas com cuidado, uma diferença de 0,46% poderia ter sido atribuída ao erro experimental. No entanto, Rayleigh compreendeu que a discrepância ultrapassava sua margem de erro e postulou que o nitrogênio do ar estaria misturado com um gás mais pesado, que seria reconhecido como argônio.

Vejamos como utilizar o **teste *t*** para decidir se o nitrogênio isolado do ar é "significativamente" mais pesado do que o nitrogênio isolado de fontes químicas. Para dois grupos de dados consistindo em n_1 e n_2 medidas (com médias de $\bar{x}_1$ e $\bar{x}_2$), calculamos um valor de t utilizando a fórmula

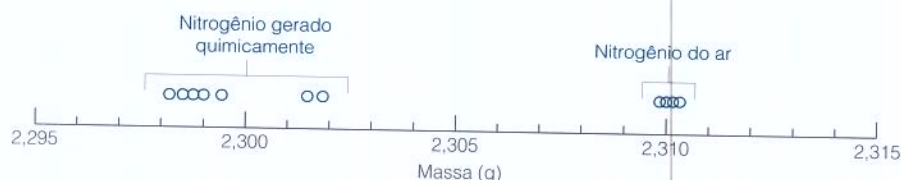



Figura 4-4 Medidas de Lorde Rayleigh da massa de nitrogênio isolada em um volume constante do gás (a temperatura e pressão constantes) ou pela remoção do oxigênio do ar ou gerado pela decomposição de compostos de nitrogênio. Rayleigh reconheceu que a diferença entre os dois grupos de resultados era muito grande para ser atribuída ao seu erro experimental. Ele então deduziu que um componente mais pesado, que veio a ser reconhecido como argônio, estava presente no nitrogênio isolado do ar.

Teste t para Comparação de Médias:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{agrupado}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (4\text{-}4)$$

onde

$$s_{agrupado} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (4\text{-}5)$$

Aqui, $s_{agrupado}$ é um desvio-padrão *agrupado* fazendo uso de ambos os grupos de dados. O valor absoluto de $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$ é usado na Equação 4-4 de forma que o valor de t será sempre positivo. O valor de t calculado a partir da Equação 4-4 é para ser comparado com o t obtido da Tabela 4-2, para $(n_1 + n_2 - 2)$ graus de liberdade. *Se o t calculado for maior do que o t tabelado, no nível de confiança de 95%, os dois resultados são considerados significativamente diferentes.*

Desafio Rayleigh descobriu um erro sistemático comparando dois métodos diferentes de medição. Qual método apresentava o erro sistemático? Esse método superestimava ou subestimava a massa de nitrogênio no ar?

Se $t_{calculado} > t_{tabelado}$ (95%), então a diferença será significativa.

Exemplo O Nitrogênio de Lorde Rayleigh Obtido do Ar É Mais Denso do que o N_2 Obtido Quimicamente?

A massa média do nitrogênio obtido do ar na Tabela 4-3 é $\bar{x}_1 = 2{,}310\ 10_9$ g, com um desvio-padrão de $s_1 = 0{,}000\ 14_3$ (para $n_1 = 7$ medidas). A massa do gás, obtido de fontes químicas, é $\bar{x}_2 = 2{,}299\ 47_2$ g, com um desvio-padrão de $s_2 = 0{,}001\ 37_9$ ($n_2 = 8$ medidas). Essas duas massas são diferentes?

SOLUÇÃO Para responder a esta questão, calculamos $s_{agrupado}$ a partir da Equação 4-5:

$$s_{agrupado} = \sqrt{\frac{0{,}000\ 14_3^2(7 - 1) + 0{,}001\ 37_9^2(8 - 1)}{7 + 8 - 2}} = 0{,}001\ 01_7$$

e $t_{calculado}$ a partir da Equação 4-4:

$$t = \frac{|2{,}310\ 10_9 - 2{,}299\ 47_2|}{0{,}001\ 01_7} \sqrt{\frac{7 \cdot 8}{7 + 8}} = 20{,}2$$

Para $7 + 8 - 2 = 13$ graus de liberdade na Tabela 4-2, $t_{tabelado}$ localiza-se entre 2,228 e 2,131 para um nível de confiança de 95%. O valor obtido de t (= 20,2) é maior do que o valor de $t_{tabelado}$, logo a diferença é significativa. De fato, $t_{tabelado}$ para uma confiança de 99,9% é aproximadamente igual a 4,3. A diferença é significativa além do nível de confiança de 99,9%. Nossos olhos não estão nos enganando quando observamos a Figura 4-4: o N_2 proveniente do ar é indubitavelmente mais denso que o N_2 de fontes químicas. Essa observação levou Rayleigh a descobrir o argônio como um constituinte pesado do ar.

Teste a Você Mesmo Se a diferença entre dois valores médios fosse a metade do valor encontrado por Rayleigh, porém o desvio-padrão agrupado permanecesse inalterado, a diferença ainda seria significativa? (**Resposta:** sim)

? *Pergunte a Você Mesmo*

4-B. Um ensaio confiável para ATP (adenosina trifosfato) em certo tipo de células forneceu um valor de $111_{,0}$ μmol/100 mL, com um desvio-padrão de $2_{,8}$ com um experimento repetido quatro vezes. Você desenvolveu um novo ensaio que forneceu os seguintes valores, em μmol/100 mL, para quatro repetições: 117, 119, 111, 115, 120.

(a) Encontre a média e o desvio-padrão para sua nova análise.

(b) Você pode afirmar com 95% de confiança que seu método produz um resultado diferente do valor "confiável"?

4-3 Uma Planilha Eletrônica para o Teste *t*

O Excel tem ferramentas pré-programadas para aplicar o teste *t* de Student. Para comparar os dois grupos de dados obtidos por Rayleigh na Tabela 4-3 entramos com estes dados nas colunas B e C de uma planilha eletrônica, como mostrado na Figura 4-5. Nas linhas 13 e 14 calculamos as médias e os desvios-padrão.

No menu FERRAMENTAS você deve encontrar a opção ANÁLISE DE DADOS. Caso isto não ocorra, selecione SUPLEMENTOS no menu FERRAMENTAS e localize, e assinale, a opção FERRAMENTAS DE ANÁLISE. Finalmente, clique OK. Após isso, a opção ANÁLISE DE DADOS estará disponível no menu FERRAMENTAS.

Retornando à Figura 4-5, desejamos saber se os valores médios de dois conjuntos de dados são ou não estatisticamente iguais. No menu FERRAMENTAS selecionamos ANÁLISE DE DADOS. Na janela que aparece selecionamos Teste-*t*: duas Amostras Presumindo Variâncias Equivalentes. Clique OK. A próxima janela pede que sejam indicadas as células onde estão localizados os dois conjuntos de dados. Escreva B5:B12 para a Variável 1 e C5:C12 para a Variável 2. Não há problema pelo fato de a célula B12 estar vazia. Para Hipótese da Diferença de Média entre com o valor 0, e para Alfa entre com o valor 0,05. Alfa é o nível de probabilidade no qual estamos testando a diferença entre as médias. Com Alfa = 0,05 estamos no nível de confiança de 95%. Para o campo Intervalo de Saída, selecionamos a célula E1 e clicamos OK.

O Excel faz então o cálculo e imprime os resultados nas células E1 até G13 da Figura 4-5. Os valores médios estão nas células F3 e G3. A *variância* aparece nas células F4 e G4, lembrando que a variância é o quadrado do desvio-padrão. Na célula F6 encontramos a *variância agrupada* calculada pelo quadrado da Equação 4-5. Os graus de liberdade ($gl = 13$) aparecem na célula F8, e $t_{calculado} = 20{,}2$, da Equação 4-4, aparece na célula F9.

Neste ponto, na Seção 4-3 consultamos a Tabela 4-2 para encontrar que $t_{tabelado}$ está localizado entre 2,228 e 2,131 para um intervalo de confiança de 95% e 13 graus de liberdade. O Excel fornece o valor crítico de $t = 2{,}160$ na célula F13 da Figura 4-5. Como $t_{calculado}$ (= 20,2) > $t_{tabelado}$ (= 2,160), concluímos que as duas médias são diferentes. A diferença é significativa. A célula F12 mostra que a probabilidade de se observar aleatoriamente esses dois valores

	A	B	C	D	E	F	G
1	Análise dos Dados de Rayleigh				Teste t: duas Amostras Admitindo-se Variâncias Iguais		
2						*Variável 1*	*Variável 2*
3		Massa de gás (g) coletada a partir do			Média	2,310109	2,299473
4		ar	de fontes químicas		Variância	2,03E-08	1,9E-06
5		2,31017	2,30143		Número de Medidas	7	8
6		2,30986	2,29890		Variância Agrupada	1,03E-06	
7		2,31010	2,29816		Hipótese da Dif. de Média	0	
8		2,31001	2,30182		gl	13	
9		2,31024	2,29869		Est t	20,21372	
10		2,31010	2,29940		P(T<=t) unicaudal	1,66E-11	
11		2,31028	2,29849		t Crítico unicaudal	1,770932	
12			2,29889		P(T<=t) bicaudal	3,32E-11	
13	Média	2,31011	2,29947		t Crítico bicaudal	2,160368	
14	Desv-Pad	0,00014	0,00138				
15					Teste t: duas Amostras Admitindo-se Variâncias Diferentes		
16	B13 = MÉDIA(B5:B12)					*Variável 1*	*Variável 2*
17	B14 = DESVPAD(B5:B12)				Média	2,310109	2,299473
18					Variância	2,03E-08	1,9E-06
19					Número de Medidas	7	8
20					Hipótese da Dif. de Média	0	
21					gl	7	
22					Est t	21,68022	
23					P(T<=t) unicaudal	5,6E-08	
24					t Crítico unicaudal	1,894578	
25					P(T<=t) bicaudal	1,12E-07	
26					t Crítico bicaudal	2,364623	

Figura 4-5 Planilha eletrônica usada para o teste *t*.

médios e os desvios-padrão, se os valores médios fossem realmente os mesmos, é de $3{,}32 \times 10^{-11}$. A diferença é *altamente* significativa. Para qualquer valor de $P \leq 0{,}05$, na célula F12, devemos rejeitar a *hipótese nula* e concluir que as médias *são diferentes*.

Os desvios-padrão dos dois experimentos de Rayleigh são $s_1 = 0{,}000\ 14$ e $s_2 = 0{,}001\ 38$. s_2 é dez vezes maior que s_1. Temos razões para suspeitar que os dois conjuntos de dados realmente possuem desvios-padrão populacionais diferentes. Desse modo, podemos experimentar a outra opção do teste *t* encontrada no menu FERRAMENTAS nas opções da ANÁLISE DE DADOS. Selecionamos Teste *t*: duas Amostras Presumindo Variâncias Diferentes, e repetimos o procedimento anterior. Os resultados obtidos são apresentados nas células E15 até G26 da Figura 4-5. Com a suposição de que as variâncias *não* sejam iguais, a planilha de cálculo fornece $t_{calculado} = 21{,}7$ na célula F22 e o valor crítico de $t = 2{,}36$ na célula F26. Novamente, como $t_{calculado}$ (= 21,7) > $t_{tabelado}$ (= 2,36), concluímos novamente que as duas médias *são* significativamente diferentes.

Neste livro usamos o teste bicaudal com os resultados nas células F12 e F13. Está além do escopo deste livro discutir o significado de unicaudal e bicaudal.

Pergunte a Você Mesmo

4-C. Reproduza os resultados da Figura 4-5 usando uma planilha de cálculo.

4-4 Teste de Grubbs para Valores Dispersos

Existe sempre uma pessoa em meu laboratório que parece destoar do grupo. Os calouros da Universidade de Phillips (Estados Unidos) executam um experimento no qual eles dissolvem o zinco de um prego galvanizado e medem a perda de massa desse prego para calcular qual seu conteúdo de zinco. Vários estudantes executaram o experimento em triplicata e agruparam seus resultados como a seguir:

Perda de massa (%):	10,2, 10,8, 11,6	9,9, 9,4, 7,8	10,0, 9,2, 11,3	9,5, 10,6, 11,6
	Sidney	Cheryl	Tien	Dick

Parece que Cheryl poderia ser a pessoa que destoa desse grupo, porque o valor de 7,8 obtido por ela parece ser discrepante dos outros valores encontrados. Um dado que se apresenta afastado dos demais valores obtidos é chamado de *valor disperso* ou *discrepante*. O valor de 7,8 deve ser rejeitado antes de se calcular a média dos demais dados, ou 7,8 deve ser mantido?

Respondemos a esta questão com o **Teste de Grubbs**. Primeiro calculamos a média ($\bar{x}$) e o desvio-padrão (s) do conjunto completo dos dados (todos os 12 pontos do exemplo):

$$\bar{x} = 10{,}16 \qquad s = 1{,}11$$

Então, calculamos a estatística de Grubbs G, definida como

Teste de Grubbs:

$$G = \frac{|\text{Valor questionável} - \bar{x}|}{s} \qquad (4\text{-}6)$$

O teste de Grubbs é recomendado pela International Standards Organization e pela American Society for Testing and Materials em lugar do teste *Q*, que foi anteriormente utilizado neste livro.

onde o numerador é o valor absoluto da diferença entre o valor disperso suspeito e a média. *Se o valor de G calculado pela Equação 4-6 for maior do que o valor de G obtido da Tabela 4-4, o dado questionável deve ser descartado.*

Para os valores anteriores, $G_{calculado} = |7{,}8 - 10{,}16|/1{,}11 = 2{,}13$. O valor de $G_{tabelado}$ é 2,285 para 12 observações na Tabela 4-4. Pelo fato de $G_{calculado}$ ser menor do que $G_{tabelado}$, o ponto questionável deve ser mantido. Existe mais de 5 % de chance de que o valor 7,8 seja um membro da mesma população a que pertencem as outras medições.

Caso $G_{calculado} > G_{tabelado}$, o ponto questionável deverá ser rejeitado.

O bom senso deve prevalecer sempre. Caso a Cheryl esteja consciente do fato de que a sua medida foi mais baixa porque ela perdeu algum material durante a análise, então a probabilidade de o resultado estar errado é de 100% e o dado deve ser descartado. Qualquer dado

Tabela 4-4 Valores críticos de G para rejeição de valores dispersos

Número de medidas	G (95% de confiança)
4	1,463
5	1,672
6	1,822
7	1,938
8	2,032
9	2,110
10	2,176
11	2,234
12	2,285
15	2,409
20	2,557

$G_{calculado}$ = |valor questionável − média|/s. Caso $G_{calculado} > G_{tabelado}$, o valor questionável deverá ser descartado com 95% de confiança. Os valores desta tabela são para um teste unilateral, conforme recomendado pela ASTM.

FONTE: ASTM E 178-02 *Standard Practice for Dealing with Outlying Observations;* F. E. Grubbs e G. Beck, *Technometrics*, **1972**, *14*, 847.

obtido por um procedimento errôneo deve ser descartado, não importando como ele se ajusta ao resto dos dados obtidos.

Pergunte a Você Mesmo

4-D. Você rejeitaria o valor 216 do conjunto de dados 192, 216, 202, 195 e 204?

4-5 Encontrando a "Melhor" Reta

O *método dos mínimos quadrados* é usado para encontrar a "melhor" reta que passa através de um conjunto de pontos de dados experimentais. Aplicaremos este procedimento para as curvas de calibração da química analítica na próxima seção.

A equação de uma reta pode ser escrita como

Equação da reta: $$y = mx + b \qquad (4\text{-}7)$$

em que m é o **coeficiente angular** (a inclinação) e b é o **coeficiente linear** (Figura 4-6). Para dois pontos quaisquer que se situam sobre uma reta o coeficiente angular é igual a $\Delta y/\Delta x$, sendo este valor constante para qualquer par de pontos da reta. O coeficiente linear é o ponto em que a reta intercepta o eixo y.

Figura 4-6 Parâmetros de uma reta:

equação $y = mx + b$

coeficiente angular $m = \dfrac{\Delta y}{\Delta x} = \dfrac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$

coeficiente linear b = ponto no eixo y é interceptado?

O Método dos Mínimos Quadrados

O **método dos mínimos quadrados** calcula a "melhor" reta ajustando o traçado da reta pela minimização dos desvios verticais entre os pontos e a reta (Figura 4-7). As razões para minimizar somente os desvios verticais são que (1) as incertezas experimentais dos valores de y são frequentemente maiores dos que as incertezas dos valores de x, e (2) o cálculo para minimização dos desvios verticais é relativamente simples.

Na Figura 4-7, o desvio vertical para o ponto (x_i, y_i) é $y_i - y$, onde y é a ordenada da reta quando $x = x_i$.

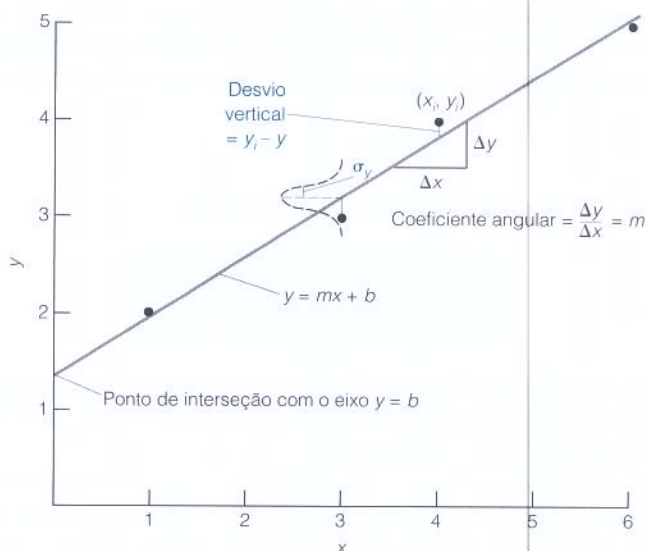



Figura 4-7 O ajuste de curvas usando mínimos quadrados minimiza a soma dos quadrados dos desvios verticais, calculados entre os pontos medidos e a reta. A curva gaussiana desenhada sobre o ponto (3, 3) é uma indicação equemática da distribuição dos valores de y medidos em torno da linha reta. O valor mais provável de y se localiza sobre a reta, porém existe uma probabilidade finita de se medir y a uma certa distância da reta.

$$\text{desvio vertical} = d_i = y_i - y = y_i - (mx_i + b) \quad (4\text{-}8)$$

A *ordenada* é o valor de y que realmente está sobre a reta; y_i é o valor medido que não está exatamente sobre a reta.

Alguns dos desvios são positivos, enquanto outros são negativos. Para minimizar a magnitude dos desvios independentemente dos seus sinais elevamos ao quadrado o valor dos desvios para obtermos, desse modo, números positivos:

$$d_i^2 = (y_i - y)^2 = (y_i - mx_i - b)^2$$

Como minimizamos o quadrado dos desvios, este procedimento é chamado de *métodos dos mínimos quadrados.*

Quando usamos um procedimento para minimizar a soma dos quadrados dos desvios verticais, o coeficiente angular e o coeficiente linear obtidos para a "melhor" reta ajustada aos n pontos são

Coeficiente angular dos mínimos quadrados:

$$m = \frac{n\,\Sigma(x_i y_i) - \Sigma x_i\,\Sigma y_i}{D} \quad (4\text{-}9)$$

Lembre-se de que Σ significa somatório: $\Sigma x_i = x_1 + x_2 + x_3 + \ldots$

Coeficiente linear dos mínimos quadrados:

$$b = \frac{\Sigma(x_i^2)\,\Sigma y_i - \Sigma(x_i y_i)\,\Sigma x_i}{D} \quad (4\text{-}10)$$

onde o denominador, D, é dado por:

$$D = n\,\Sigma(x_i^2) - (\Sigma x_i)^2 \quad (4\text{-}11)$$

Estas equações não são tão terríveis quanto aparentam. A Tabela 4-5 apresenta um exemplo no qual os quatro pontos ($n = 4$) da Figura 4-7 são tratados. As primeiras duas colunas listam x_i e y_i para cada um dos pontos. A terceira coluna contém o produto $x_i y_i$, e a quarta coluna lista o quadrado $\bar{x}_i^2$. Ao final de cada uma das colunas encontra-se o somatório da respectiva coluna. Isto é, abaixo da primeira coluna encontra-se Σx_i e abaixo da terceira coluna encontra-se $\Sigma(x_i y_i)$. As duas últimas colunas à direita serão usadas mais tarde.

Com os somatórios obtidos da Tabela 4-5 calculamos o coeficiente angular e o coeficiente linear substituindo os valores nas Equações 4-11, 4-9 e 4-10:

$$D = n\Sigma(x_i^2) - (\Sigma x_i)^2 = 4 \cdot 62 - 14^2 = 52$$

$$m = \frac{n\,\Sigma(x_i y_i) - \Sigma x_i\,\Sigma y_i}{D} = \frac{4 \cdot 57 - 14 \cdot 14}{52} = 0{,}615\ 38$$

$$b = \frac{\Sigma(x_i^2)\,\Sigma y_i - \Sigma(x_i y_i)\,\Sigma x_i}{D} = \frac{62 \cdot 14 - 57 \cdot 14}{52} = 1{,}346\ 15$$

A equação da melhor reta que passa pelos pontos da Figura 4-7 é, portanto,

$$y = 0{,}615\ 38x + 1{,}346\ 15$$

A seguir, veremos quantos algarismos nesses resultados são significativos.

Tabela 4-5 Cálculos para análise de mínimos quadrados

x_i	y_i	$x_i y_i$	x_i^2	$d_i(= y_i - mx_i - b)$	d_i^2
1	2	2	1	0,038 462	0,001 479
3	3	9	9	−0,192 308	0,036 982
4	4	16	16	0,192 308	0,036 982
6	5	30	36	−0,038 462	0,001 479
$\Sigma x_i = 14$	$\Sigma y_i = 14$	$\Sigma(x_i y_i) = 57$	$\Sigma(x_i^2) = 62$		$\Sigma(d_i^2) = 0{,}076\ 923$

Valores necessários para o cálculo da propagação da incerteza com a Equação 4-16:

$\bar{x} = (\Sigma x_i)/n = (1 + 3 + 4 + 6)/4 = 3{,}50$ $\quad \bar{y} = (\Sigma y_i)/n = (2 + 3 + 4 + 5)/4 = 3{,}50$

$\Sigma(x_i - \bar{x})^2 = (1 - 3{,}5)^2 + (3 - 3{,}5)^2 + (4 - 3{,}5)^2 + (6 - 3{,}5)^2 = 13$

Qual o Grau de Confiabilidade dos Parâmetros do Método dos Mínimos Quadrados?

As incertezas em m e b estão relacionadas à incerteza da medição de cada valor de y. Portanto, estimamos em primeiro lugar o desvio-padrão que descreve a população dos valores de y. Esse desvio-padrão, s_y, caracteriza a pequena curva gaussiana inscrita na Figura 4-7. O desvio de cada ponto y_i do centro da sua respectiva curva gaussiana é $d_i = y_i - y = y_i - (mx_i + b)$ (Equação 4-8). O desvio-padrão desses desvios verticais é

$$s_y \approx \sqrt{\frac{\Sigma(d_i^2)}{n-2}} \tag{4-12}$$

A análise da incerteza para as Equações 4-9 e 4-10 conduz aos seguintes resultados:

Desvio-padrão do coeficiente angular: $$s_m = s_y\sqrt{\frac{n}{D}} \tag{4-13}$$

Desvio-padrão do coeficiente linear: $$s_b = s_y\sqrt{\frac{\Sigma(x_i^2)}{D}} \tag{4-14}$$

onde s_y é dado pela Equação 4-12 e D pela Equação 4-11.

Finalmente, podemos abordar a questão dos algarismos significativos para o coeficiente angular e o coeficiente linear da reta na Figura 4-7. Na Tabela 4-5 vemos que $\Sigma(d_i^2) = 0{,}076\,923$. Inserindo esse valor na Equação 4-12, obtemos

$$s_y = \sqrt{\frac{0{,}076\,923}{4-2}} = 0{,}196\,12$$

Agora podemos inserir valores nas Equações 4-13 e 4-14 para encontrar

$$s_m = s_y\sqrt{\frac{n}{D}} = (0{,}196\,12)\sqrt{\frac{4}{52}} = 0{,}054\,394$$

$$s_b = s_y\sqrt{\frac{\Sigma(x_i^2)}{D}} = (0{,}196\,12)\sqrt{\frac{62}{52}} = 0{,}214\,15$$

Combinando os resultados de m, s_m, b e s_b, escrevemos

Coeficiente angular: $\begin{matrix} 0{,}615\,38 \\ \pm\,0{,}054\,39 \end{matrix} = 0{,}62 \pm 0{,}05$ ou $0{,}61_5 \pm 0{,}05_4$

O primeiro dígito da incerteza é o último algarismo significativo.

Coeficiente linear: $\begin{matrix} 1{,}346\,15 \\ \pm\,0{,}214\,15 \end{matrix} = 1{,}3 \pm 0{,}2$ ou $1{,}3_2 \pm 0{,}2_1$

onde as incertezas correspondem ao valor de um desvio-padrão. *A primeira casa decimal do desvio-padrão é o último algarismo significativo do coeficiente angular ou do coeficiente linear.*

Pergunte a Você Mesmo

4-E. Construa uma tabela análoga à Tabela 4-5 para calcular a equação da melhor reta que passa através dos pontos (1,3), (3,2) e (5,0). Expresse seu resultado na forma $y\ (\pm\ s_y) = [m\ (\pm\ s_m)]\ x + [b\ (\pm\ s_b)]$ com um número razoável de algarismos significativos.

4-6 Construção de Uma Curva de Calibração

Dados reais de uma análise espectrofotométrica são apresentados na Tabela 4-6. Neste procedimento há o desenvolvimento de uma cor cuja intensidade é proporcional à quantidade de proteína na amostra. A intensidade da cor é medida pela absorbância da luz registrada em um espectrofotômetro. A primeira linha da Tabela 4-6 mostra os resultados obtidos quando nenhuma proteína estava presente. Os valores diferentes de zero são oriundos da cor dos próprios reagentes utilizados na análise. Um resultado obtido na ausência do analito é chamado de **branco** (ou *ensaio em branco*), pois ele mede o resultado devido aos reagentes analíticos utilizados. A segunda linha mostra três leituras obtidas com 5 μg de proteína. As linhas subsequentes apresentam os resultados para 10, 15, 20 e 25 μg de proteína. Uma solução que contém quantidade conhecida do analito (ou de outro reagente) é chamada de **solução-padrão**.

Uma **curva de calibração** é um gráfico mostrando como a propriedade medida experimentalmente (absorbância) depende das concentrações conhecidas dos padrões. Para construir a curva de calibração da Figura 4-8, primeiro subtraímos a absorbância média dos brancos ($0{,}099_3$) das absorbancias médias dos padrões para obtermos as *absorbâncias corrigidas*. Quando todos os pontos são colocados na Figura 4-8 e uma linha reta aproximada é traçada passando por eles, dois fatos se destacam:

1. Um dos dados para 15,0 μg de proteína (representado por um quadrado na Figura 4-8) encontra-se claramente afastado da linha reta. Quando inspecionamos a amplitude dos valores para cada conjunto de três medições na Tabela 4-6, descobrimos que o valor da amplitude para as amostras de 15,0 μg é quatro vezes maior do que o valor da segunda maior amplitude observada. Descartamos o valor de absorbância de 0,392 como um "dado ruim". Talvez a vidraria estivesse contaminada com proteína do ensaio anterior?

Inspecione e faça uma análise criteriosa de seus dados antes de traçar mecanicamente uma curva de calibração no computador!

Tabela 4-6 Dados espectrofotométricos para análise de proteínas pelo método de Lowry

Amostra (μg)	Absorbância de três amostras independentes			Amplitude	Absorbância corrigida (depois da subtração da média dos brancos)			
0	0,099	0,099	0,100	0,001	$-0{,}000_3$	$-0{,}000_3$	$0{,}000_7$	Dados usados para a curva de calibração (0 a 20 μg)
5	0,185	0,187	0,188	0,003	$0{,}085_7$	$0{,}087_7$	$0{,}088_7$	
10	0,282	0,272	0,272	0,010	$0{,}182_7$	$0{,}172_7$	$0{,}172_7$	
15	0,392	0,345	0,347	0,047	—	$0{,}245_7$	$0{,}247_7$	
20	0,425	0,425	0,430	0,005	$0{,}325_7$	$0{,}325_7$	$0{,}330_7$	
25	0,483	0,488	0,496	0,013	$0{,}383_7$	$0{,}388_7$	$0{,}396_7$	

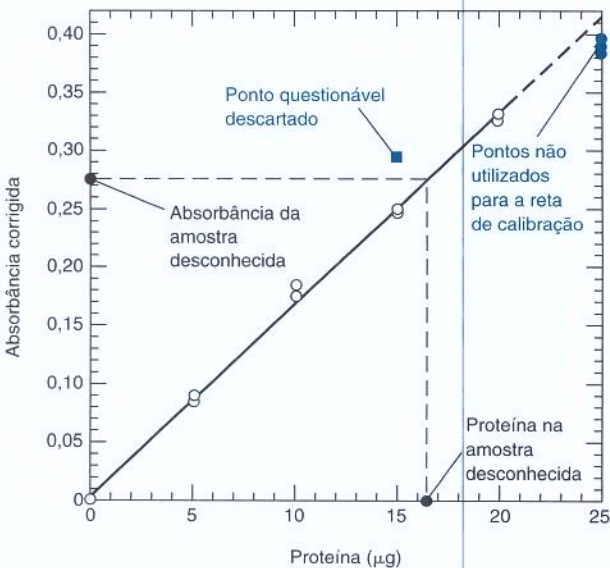



Figura 4-8 *Curva de calibração* mostrando os valores médios de absorbância da Tabela 4-6 *versus* microgramas de proteína analisada. A média do *ensaio em branco* para 0 μg de proteína foi subtraído de cada ponto.

2. Todos os três pontos de 25,0 μg aparecem ligeiramente abaixo da linha reta que passa pelos outros pontos. Várias repetições dessa análise mostram que esses pontos aparecem consistentemente abaixo da reta. Portanto, a *faixa de linearidade* para este experimento vai de 0 até 20 μg, mas não até 25,0 μg.

Em virtude dessas observações, descartamos o valor de absorbância de 0,392 e não utilizamos os três pontos em 25 μg para o cálculo da reta pelos mínimos quadrados. Poderíamos usar uma *curva de calibração não linear* que se estende até o valor de 25 μg, mas isso não será abordado nesse livro.

Para construir a curva de calibração (a linha reta) na Figura 4-8, usamos o método dos mínimos quadrados com $n = 14$ pontos da Tabela 4-6 (incluindo os três valores do branco) cobrindo o intervalo de 0 até 20 μg de proteína. Os resultados da aplicação das Equações 4-9 até 4-14 são

A equação da reta de calibração é

$$y\ (\pm s_y) = [m\ (\pm s_m)]x + [b\ (\pm s_b)]$$

$$y\ (\pm 0{,}005_9) = [0{,}016\ 3_0\ (\pm 0{,}000\ 2_2)]x + [0{,}004_7\ (\pm 0{,}002_6)]$$

$$m = 0{,}016\ 3_0 \qquad s_m = 0{,}000\ 2_2$$
$$b = 0{,}004_7 \qquad s_b = 0{,}002_6$$
$$s_y = 0{,}005_9$$

Encontrando a Quantidade de Proteína em uma Amostra Desconhecida

Suponha que a absorbância medida em uma amostra desconhecida seja 0,373. Quantos microgramas de proteína ela contém e qual o erro associado a este resultado?

A primeira questão é simples. A equação da reta de calibração é

$$y = mx + b = (0{,}016\ 3_0)x + 0{,}004_7$$

onde y é a absorbância corrigida (= absorbância medida – absorbância do branco) e x é a massa de proteína em microgramas. Se a absorbância da amostra desconhecida é 0,373, sua absorbância corrigida é $0{,}373 - 0{,}099_3 = 0{,}273_7$. Substituindo-se esse valor para y na equação anterior podemos encontrar o valor de x:

$$0{,}273_7 = (0{,}016\ 3_0)x + (0{,}004_7) \tag{4-15a}$$

$$x = \frac{0{,}273_7 - 0{,}004_7}{0{,}016\ 3_0} = 16{,}50\ \mu\text{g de proteínas} \tag{4-15b}$$

Mas qual é a incerteza em 16,50 μg?

A incerteza em x na Equação 4-15 é dada por

$$\text{incerteza em } x\ (= s_x) = \frac{s_y}{|m|}\sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})^2}{m^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}} \tag{4-16}$$

onde s_y é o desvio-padrão de y (Equação 4-12), $|m|$ é o valor absoluto do coeficiente angular, k é o número de repetições da medição, n é o número de pontos de dados utilizados na curva de calibração (14 na Tabela 4-6), $\bar{y}$ é a média dos y para os pontos usados na curva de calibração, x_i são os valores individuais de x dos pontos da curva de calibração e $\bar{x}$ é a média dos x para os pontos usados na curva de calibração. Para uma única medida da amostra desconhecida, $k = 1$ e a Equação 4-16 dá $s_x = \pm 0{,}3_8$ μg. O resultado da análise pode, portanto, ser expresso com um número razoável de algarismos significativos como

$$x = 16{,}5\ (\pm 0{,}4)\ \mu\text{g de proteína}$$

Caso você tivesse medido quatro amostras desconhecidas ($k = 4$) e o valor da média das absorbâncias corrigidas permanecesse igual a $0{,}273_7$, a incerteza da medida seria reduzida de $\pm\ 0{,}3_8$ para $\pm\ 0{,}2_2$ μg.

Exemplo: Se 4 amostras repetidas de uma amostra desconhecida apresentam uma absorbância média de 0,373, usamos a absorbância corrigida $y = 0{,}373 - 0{,}099_3 = 0{,}273_7$. Na Equação 4-16, $k = 4$ para 4 medidas repetidas e $n = 14$ porque há 14 pontos na curva de calibração (Tabela 4-6). Outros valores na Equação 4-16 são

x_i = μg de proteína nos padrões da Tabela 4-6
= (0, 0, 0, 5,0, 5,0, 5,0, 10,0, 10,0, 10,0, 15,0, 15,0, 20,0, 20,0, 20,0)

$\bar{x}$ = média dos 14 valores de x/3
média = $9{,}64_3$ μg

$\bar{y}$ = dos 14 valores corrigidos de $y = 0{,}161_8$

A partir desses valores calculamos $s_x = 0{,}22$ μg.

Pergunte a Você Mesmo

4-F. Usando os resultados do *Pergunte a Você Mesmo* 4-E, encontre o valor de x (e sua incerteza) correspondente a um valor médio de $y = 1{,}00$ e $k = 5$ repetições da medida.

4-7 Uma Planilha para o Método dos Mínimos Quadrados

A Figura 4-9 apresenta a utilização do potencial das funções do Excel para o cálculo do método dos mínimos quadrados de retas. Para exemplificar o procedimento, entre com os valores de x e y da Tabela 4-5 nas células B4 até B7 e C4 até C7, respectivamente. Esta faixa de valores é abreviada como B4:C7. A parte principal da planilha usa a função do Excel PROJ.LIN para calcular os parâmetros nas células B10:C12.

Selecione a região de 3 linhas × 2 colunas correspondente às células B10:C12 com seu mouse. No menu INSERIR, selecione a opção FUNÇÃO. Na janela que aparecerá, vá para Estatística e clique duas vezes sobre PROJ.LIN. Uma nova janela solicita quatro entradas para essa função. Para os valores de y, entre com C4:C7. A seguir, entre com B4:B7 para os valores de x. As duas próximas entradas são ambas "VERDADEIRO", com a primeira deles significando que queremos calcular o valor do coeficiente linear para a reta dos mínimos quadrados, e não forçar que a interseção tenha o valor 0. O segundo "VERDADEIRO" significa para o Excel que queremos calcular os desvios-padrão do coeficiente angular e do coeficiente linear. A fórmula que acabamos de inserir é "=PROJ.LIN(C4:C7,B4:B7, VERDADEIRO, VERDADEIRO)". Pressione agora CTRL+SHIFT+ENTER em um PC ou COMMAND(⌘)+RETURN num Mac. O Excel imprime uma matriz nas células B10:C12. Escreva a descrição de cada valor em torno do bloco para identificar o que está presente em cada célula. O coeficiente angular (m) e o coeficiente angular (b) encontram-se na linha superior. A segunda linha contém os desvios-padrão do coeficiente angular e do coeficiente linear, s_m e s_b. A célula C12 contém s_y e a célula B12 contém um parâmetro chamado R^2, que mede a qualidade do ajuste dos dados à reta calculada. Quanto mais próximo da unidade for o valor de R^2, melhor o ajuste.

	A	B	C	D
1	Planilha de Mínimos Quadrados			
2				
3	Marque as células B10:C12	x	y	
4	Tecle "=PROJ.LIN(C4:C7,	1	2	
5	B4:B7,VERDADEIRO,VERDADEIRO)	3	3	
6	Para PC, tecle	4	4	
7	CTRL+SHIFT+ENTER	6	5	
8	Para Mac, tecle			
9	COMMAND+RETURN	Resultados de PROJ.LIN		
10	m	0,6154	1,3462	b
11	s_m	0,0544	0,2141	s_b
12	R^2	0,9846	0,1961	s_y
13				
14	n =	4	B14 = CONT.NUM(B4:B7)	
15	y médio =	3,5	B15 = MEDIA(C4:C7)	
16	$\Sigma(x_i - x \text{ médio})^2$ =	13	B16 = DESVQ(B4:B7)	
17				
18	y medido =	2,72	Entrada	
19	k = Número de repetições da medida de y =	1	Entrada	
20	x obtido =	2,2325	B20 = (B18-C10)/B10	
21	s_x =	0,3735	B21 = (C12/B10)*RAIZ((1/B19)+(1/B14)+((B18-B15)^2)/(B10^2*B16))	

y = 0,6154x + 1,3462

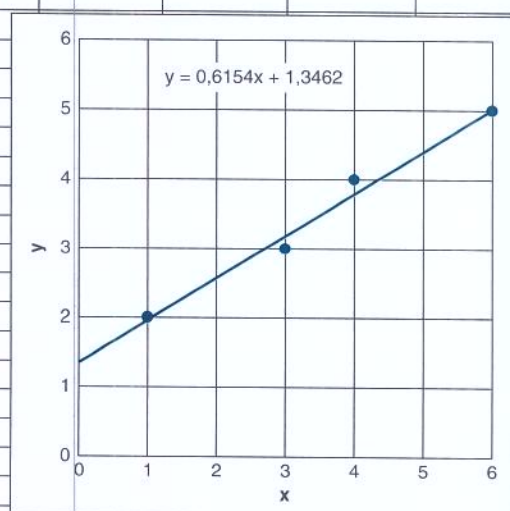



Figura 4-9 Planilha eletrônica para cálculos do método dos mínimos quadrados.

A célula B14 fornece o número de pontos dos dados com a fórmula = CONT.NUM (B4:B7). A célula B15 calcula o valor médio de y. A célula B16 calcula a soma $\Sigma(x_i - \bar{x})^2$ que necessitamos para a Equação 4-16. Esta soma é tão utilizada que ela já existe no Excel como a função chamada DESVQ, que pode ser encontrada na seleção Estatísticas do menu INSERIR FUNÇÃO. As fórmulas da Figura 4-9 encontram-se documentadas ao lado das células onde elas são usadas.

Na célula B18 entre com o valor médio $y = 2{,}72$ para as medidas repetidas da amostra desconhecida. Na célula B19 entre com o número de repetições ($k = 1$) da medida da amostra desconhecida. Neste exemplo calculamos $x = 2{,}2_3$ na célula B20 com uma incerteza de $0{,}3_7$ calculada na célula B21.

Sempre queremos um gráfico para ver se os pontos da curva de calibração estão sobre uma reta. Para construirmos a curva de calibração seguimos as instruções da Seção 3-6. Para adicionar uma linha reta, clique em um dos pontos e todos eles serão marcados. Então, vamos ao menu GRÁFICO, onde escolhemos a opção ADICIONAR LINHA DE TENDÊNCIA. Em algumas versões do Excel não há o menu GRÁFICO. Nesse caso, vá ao menu INSERIR e selecione LINHA DE TENDÊNCIA. Na janela que se abrirá selecione Liner. Vá para Opções na caixa LINHA DE TENDÊNCIA e selecione EXIBIR EQUAÇÃO NO GRÁFICO. Após clicar em OK, a reta obtida pelo método dos mínimos quadrados e a sua respectiva equação aparecerão no gráfico. Através de um clique duplo na reta podemos ajustar a espessura e o aspecto da linha. O formato da equação também pode ser modificado através de um clique duplo sobre ela. Através de um clique duplo sobre a reta acessamos o menu Opções. Nele, podemos estender a linha de tendência para a frente e para trás o quanto desejarmos.

Adicionando Barras de Erro a um Gráfico

As barras de erro em um gráfico nos auxiliam no julgamento da qualidade dos dados e do ajuste da curva aos dados. Para adicionar barras de erro a um gráfico consideremos os dados da Tabela 4-6. Vamos fazer o gráfico da absorbância média corrigida das colunas 2-4 contra a massa da amostra na coluna 1. Vamos, então, adicionar barras de erro correspondentes ao intervalo de confiança de 95% para cada ponto. A Figura 4-10 lista as massas na coluna A e

	A	B	C	D
1	Adicionando Barras de Erro a um Gráfico			
2	Proteína	Média	Desv-pad	95%
3	(μg)	da absorbância	da absorbância	de confiança
4	0	0,0000	0,00058	0,0014
5	5	0,0873	0,00153	0,0038
6	10	0,1760	0,00577	0,0143
7	15	0,2620	0,02658	0,0660
8	20	0,3273	0,00289	0,0072
9	25	0,3897	0,00656	0,0163
10				
11	TINV(0,05,2) =	4,30265573		
12		t de Student (95% conf. 2 graus liberdade)		
13	Intervalo de confiança de 95%: D4 = $B$11*C4/RAIZ(3)			
14				
15	Para inserir barra de erros para os dados da coluna D:			
16	Clique em um ponto do gráfico para selecionar todos os pontos			
17	No menu FORMATAR, escolha SELECIONAR SÉRIE DE DADOS			
18	Selecionar a aba de Barra de Erro y			
19	Clique em Personalizar			
20	Para barra de erro positiva, selecione D4:D9			
21	Para barra de erro negativa, selecione D4:D9			
22	Clique em OK e as barras de erro aparecerão no gráfico			

Figura 4-10 Adicionando barras de erro a 95 % de confiança a um gráfico.

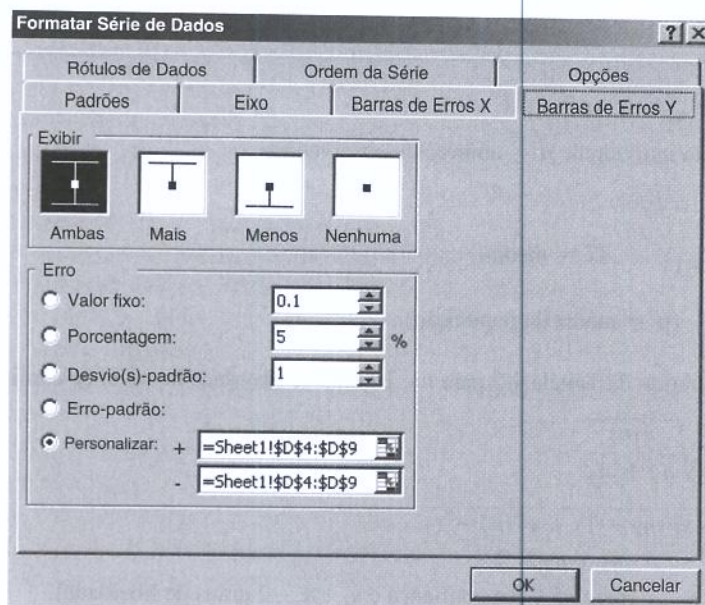



Figura 4-11 Janela de Formatar Série de Dados para adição de barras de erro a um gráfico.

a absorbância corrigida na coluna B. O desvio-padrão da absorbância é dado na coluna C. O intervalo de confiança de 95% para a absorbância é calculado na coluna D com a respectiva fórmula na margem. O valor do t de Student = 4,303 é encontrado para 95 % de confiança e 3 – 1 = 2 graus de liberdade na Tabela 4-2. Alternativamente, podemos calcular o valor do t de Student com a função do Excel "= INVT(0,05, 2)" na célula B11 da Figura 4-10. Os parâmetros para a função INVT são 0,05 para 95% de confiança e 2 para os números de graus de liberdade. O intervalo de confiança de 95% na célula D4 é calculado com a fórmula "=$B$11*C4/RAIZ(3)". Agora você deve fazer o gráfico da absorbância média (y) na coluna B contra a massa de proteína (x) na coluna A.

Intervalo de confiança = $\pm ts/\sqrt{n}$
t = t de Student para 95 % confiança e $n - 1 = 2$ graus de liberdade
s = desvio-padrão
n = número de valores no cálculo da média = 3

Para adicionar as barras de erro, clicamos em um dos pontos para que todos os pontos do gráfico sejam selecionados. No menu FORMATAR escolhemos SELECIONAR SÉRIE DE DADOS. Selecionando a aba BARRA DE ERRO Y aparecerá a janela mostrada na Figura 4-11. Clique em PERSONALIZAR. Clique na caixa de barra de erro com sinal positivo e selecione as células D4:D9. Clique agora na caixa de barra de erro com sinal negativo e selecione as células D4:D9. Com isso estamos informando ao Excel para usar os valores das células D4:D9 para o comprimento das barras de erro. Clique em OK e as barras de erro aparecerão no gráfico. A Figura 4-11 apresenta outras opções para definir as barras de erro, como, por exemplo, uma porcentagem de y.

? *Pergunte a Você Mesmo*

4-G. **(a)** Reproduza a planilha da Figura 4-9 para resolver problemas lineares de mínimos quadrados.
(b) Use a sua planilha para fazer o gráfico dos dados e da reta dos mínimos quadrados, como o da Figura 4-9.
(c) Reproduza o gráfico com barra de erros da Figura 4-10.

Equações Importantes

Média aritmética

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_i x_i = \frac{1}{n}(x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_n)$$

x_i = observação individual, n = número de observações

Desvio-padrão

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (\bar{x} = \text{média})$$

Intervalo de confiança

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (\mu = \text{média da população})$$

t de Student é obtido da Tabela 4-2 para $n - 1$ graus de liberdade no nível de confiança escolhido.

Teste t

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{\text{agrupado}}}\sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

$$s_{\text{agrupado}} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Caso $t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}}$ (para 95 % de confiança e $n_1 + n_2 - 2$ graus de liberdade), a diferença é significativa.

Teste de Grubbs

$$G = \frac{|\text{valor questionável} - \bar{x}|}{s}$$

Caso $G_{\text{calculado}} > G_{\text{tabelado}}$, rejeitar o valor questionável.

Equação da reta

$y = mx + b$ $\quad m$ = coeficiente angular = $\Delta y/\Delta x$

b = y-coeficiente linear

Equações dos mínimos quadrados

Você deve saber como usar as Equações 4-9 até 4-14 para obter o coeficiente angular, o coeficiente linear e as incertezas.

Curva de calibração

Você deve saber como usar a Equação 4-16 para obter a incerteza em um resultado obtido da curva de calibração.

Termos Importantes

branco
coeficiente angular
coeficiente linear
curva de calibração
desvio-padrão
distribuição gaussiana
intervalo de confiança
média
média aritmética
método dos mínimos quadrados
solução-padrão
t de Student
teste de Grubbs
teste t
variância

Problemas

4-1. Qual é a relação entre o desvio-padrão e a precisão de um procedimento? Qual é a relação entre desvio-padrão e exatidão?

4-2. Que fração de observações em uma distribuição gaussiana ideal fica dentro de $\mu \pm \sigma$? Dentro de $\mu \pm 2\sigma$? Dentro de $\mu \pm 3\sigma$?

4-3. A razão do número de átomos dos isótopos ^{69}Ga e ^{71}Ga, em amostras de fontes diferentes, está listada a seguir:

Amostra	$^{69}Ga/^{71}Ga$	Amostra	$^{69}Ga/^{71}Ga$
1	1,526 60	5	1,528 94
2	1,529 74	6	1,528 04
3	1,525 92	7	1,526 85
4	1,527 31	8	1,527 93

(a) Determine a média aritmética de $^{69}Ga/^{71}Ga$.
(b) Determine o desvio-padrão e o desvio-padrão relativo.
(c) A amostra 8 foi analisada sete vezes, com $\bar{x}$ = 1,527 93 e s = 0,000 07. Determine o intervalo de confiança de 99 % para a amostra 8.

4-4. (a) Qual o significado de um intervalo de confiança?
(b) Para um dado conjunto de medições, o intervalo de confiança de 95 % será maior ou menor do que o intervalo de confiança de 90%? Por quê?

4-5. Para os números 116,0; 97,9; 114,2; 106,8 e 108,3 determine a média, o desvio-padrão e o intervalo de confiança de 90 % para a média.

4-6. O teor de cálcio de um mineral foi analisado cinco vezes por cada um de dois métodos. As médias dos dois métodos são significativamente diferentes no nível de confiança de 95%?

Método	Ca (%p/p, cinco repetições)				
1	0,027 1	0,028 2	0,027 9	0,027 1	0,027 5
2	0,027 1	0,026 8	0,026 3	0,027 4	0,026 9

4-7. Determine os intervalos de confiança de 95 e 99% para a massa média do nitrogênio de fontes químicas dada na Tabela 4-3.

4-8. Dois métodos foram usados para medir a atividade específica (unidades de atividade enzimática por miligrama de proteína) de uma enzima. Uma unidade de atividade enzimática é definida como a quantidade de enzima que catalisa a formação de 1 micromol de produto por minuto sob condições especificadas.

Método	Atividade enzimática (cinco repetições)				
1	139	147	160	158	135
2	148	159	156	164	159

O valor médio do método 1 é significativamente diferente do valor médio do método 2 no nível de confiança de 95%? Responda usando uma calculadora ou uma planilha eletrônica.

4-9. Estudantes mediram a concentração de HCl numa solução através de várias titulações utilizando indicadores diferentes para encontrar o ponto final da titulação.

Indicador	Concentração média de HCl (M) (± desvio-padrão)	Número de medidas
Azul de bromotimol	0,095 65 ± 0,002 25	28
Vermelho de metila	0,086 86 ± 0,000 98	18
Verde de bromocresol	0,086 41 ± 0,001 13	29

FONTE: D. T. Harvey. *J. Chem Ed.* **1991**, *68*, 329.

A diferença entre os indicadores 1 e 2 é significativa no nível de confiança de 95%? Responda a mesma questão para os indicadores 2 e 3.

4-10. O teor de cálcio na urina de uma pessoa foi determinado em dois dias diferentes.

Dia	[Ca] (mg/L) Média ± desvio-padrão	Número de medidas
1	238 ± 8	4
2	255 ± 10	5

As médias são significativamente diferentes no nível de confiança de 95%?

4-11. As razões isotópicas do lítio são importantes em medicina, geologia, astrofísica e química nuclear. A razão $^6Li/^7Li$ em um Material de Referência-Padrão foi medida por dois métodos.

Método 1:
0,082 601, 0,082 621, 0,082 589, 0,082 617, 0,082 598
Método 2:
0,082 604, 0,082 542, 0,082 599, 0,082 550, 0,082 583
0,082 561

Os dois métodos produzem resultados estatisticamente equivalentes? Responda usando uma calculadora ou uma planilha eletrônica.

4-12. Estudantes da Butler University compararam a exatidão e a precisão de uma bureta de 50 mL, uma pipeta volumétrica de 10 mL e um balão volumétrico de 10 mL medindo um volume 10 mL com cada um desses instrumentos. A tabela vista a seguir mostra os resultados de 6 repetições das medidas efetuadas por cada um de dois estudantes.

Instrumento	Estudante 1 $\bar{x} \pm s$ (mL)	Estudante 2 $\bar{x} \pm s$ (mL)
Bureta	10,01 ± 0,09	9,98 ± 0,2
Pipeta	9,98 ± 0,02	10,004 ± 0,009
Balão	9,80 ± 0,03	9,84 ± 0,02

FONTE: M. J. Samide, *J. Chem. Ed.* **2004**, *81*, 1641.

(a) Os volumes medidos pelo estudante 1 com a bureta e a pipeta diferem no nível de confiança de 95%?
(b) Os volumes medidos pelo estudante 1 com a bureta e o balão diferem no nível de confiança de 95%?
(c) Os volumes medidos pelo estudante 1 e pelo estudante 2 com a pipeta diferem no nível de confiança de 95%?
(d) O que você pode concluir sobre a exatidão dos três métodos de medição de volume? É observada exatidão dentro da tolerância para vidraria Classe A?

4-13. Usando o teste de Grubbs, decida se o valor 0,195 deve ser rejeitado do conjunto de resultados 0,217; 0,224; 0,195; 0,221; 0,221 e 0,223.

4-14. Estudantes da Universidade de Dakota do Norte, Estados Unidos, mediram a absorbância da luz visível de corantes usados em alimentos. Repetições da medição de uma solução da bebida Kool-Aid, no comprimento de onda de 502 nm, forneceram os seguintes resultados: 0,189; 0,169; 0,187; 0,183; 0,186; 0,182; 0,181; 0,184; 0,181 e 0,177. Identifique o dado disperso e decida se ele deve ou não ser excluído do conjunto de dados.

4-15. Encontre os valores de m e b na equação $y = mx + b$ para a reta que passa pelos pontos $(x_1, y_1) = (6, 3)$ e $(x_2, y_2) = (8, -1)$. Você pode fazer isso escrevendo

$$m = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{(y_2 - y_1)}{(x_2 - x_1)} = \frac{(y - y_1)}{(x - x_1)}$$

e rearranjando para a forma $y = mx + b$. Esboce a curva e cheque a conclusão de que o valor de b é aceitável.

4-16. Uma reta é traçada através dos pontos $(3,0, -3,87 \times 10^4)$, $(10,0, -12,99 \times 10^4)$, $(20,0, -25,93 \times 10^4)$, $(30,0, -38,89 \times 10^4)$ e $(40,0, -51,96 \times 10^4)$ usando o método dos mínimos quadrados. Os resultados são $m = -1,298\ 72 \times 10^4$, $b = 256,695$, $s_m = 13,190$, $s_b = 323,57$ e $s_y = 392,9$. Expresse o coeficiente angular, o coeficiente linear e suas incertezas com um número razoável de algarismos significativos.

4-17. Considere o problema de mínimos quadrados apresentado na Figura 4-7. Suponha que uma única nova medição fornece um valor de y igual a 2,58.
(a) Calcule o valor correspondente de x e sua incerteza.
(b) Suponha agora que você meça o valor de y quatro vezes e encontre como média o valor 2,58. Calcule a incerteza em x tomando as quatro medições como base, e não somente uma.

4-18. Em uma análise usual de proteína, um corante se liga à proteína e a cor do corante muda de marrom para azul. A intensidade da cor azul é proporcional à quantidade de proteína presente.

Proteína (μg)	0,00	9,36	18,72	28,08	37,44
Absorbância	0,466	0,676	0,883	1,086	1,280

(a) Após subtrair o valor do ensaio em branco dos valores de absorbância (0,466), use o método dos mínimos quadrados para determinar a equação da melhor reta que passa por estes cinco pontos ($n = 5$). Use o desvio-padrão do coeficiente angular e o coeficiente linear para expressar a equação na forma $y\ (\pm\ s_y) = [m\ (\pm\ s_m)]\ x + [b\ (\pm\ s_b)]$, utilizando um número razoável de algarismos significativos.

(b) Faça um gráfico com os pontos experimentais e com a reta calculada.

(c) Uma amostra desconhecida forneceu o valor de absorbância de 0,973. Calcule o número de microgramas de proteína nessa amostra e estime sua incerteza.

4-19. A equação de uma curva gaussiana é

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}$$

No Excel a função raiz quadrada é RAIZ e a função exponencial é Exp. Para encontrar $e^{-3,4}$, escreva Exp(–3,4). A função exponencial anterior é escrita no Excel como

$$e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} = \text{Exp}(-((x - \mu)\text{^}2)/(2*\sigma\text{^}2))$$

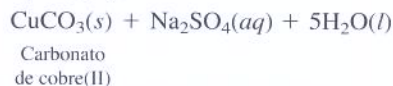
(a) Para $\mu = 10$ e $\sigma = 1$, calcule os valores de y para o intervalo $4 \leq x \leq 16$.

(b) Repita o cálculo anterior para $\sigma = 2$.

(c) Apresente os resultados de **(a)** e **(b)** em um mesmo gráfico. Para $\sigma = 2$, marque as regiões que contêm 68,3% e 95,9% do total das observações.

Como Você Faria Isso?

4-20. Estudantes da Eastern Illinois University[3] intencionavam preparar carbonato de cobre(II) pela adição de uma solução de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ a uma solução de Na_2CO_3.

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O(aq) + Na_2CO_3(aq) \longrightarrow \underset{\text{Carbonato de cobre(II)}}{CuCO_3(s)} + Na_2SO_4(aq) + 5H_2O(l)$$

Após aquecer a mistura até 60°C, o precipitado gelatinoso azul coagulou tranformando-se em um sólido levemente esverdeado, facilmente filtrável. O produto obtido foi, então, filtrado, lavado e seco a 70°C. O teor de cobre no produto foi medido através do aquecimento de 0,4 g do sólido em uma corrente de metano a alta temperatura para redução do cobre a cobre metálico puro, cuja massa foi, então, determinada.

$$4CuCO_3(s) + CH_4(g) \xrightarrow{\text{calor}} 4Cu(s) + 5CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

Em 1995, 43 estudantes encontraram um valor médio de 55,6% p/p para o teor de cobre com um desvio-padrão de 2,7% p/p. Em 1996, 39 estudantes encontraram 55,9% p/p com um desvio-padrão de 3,8% p/p. O instrutor repetiu o experimento nove vezes e mediu 55,8% p/p com um desvio-padrão de 0,5% p/p. O produto obtido na síntese foi $CuCO_3$? Em vez disso, poderia ter sido obtido um hidrato, $Cu\ CO_3 \cdot xH_2O$?

4-21. Os isótopos de estrôncio variam em rochas diferentes, dependendo do teor original dos elementos radioativos presente nessas rochas. A razão isotópica $^{87}Sr/^{86}Sr$ é utilizada em estudos ambientais para determinação das fontes de partículas e solutos em água e gelo. Os materiais oriundos de uma única fonte devem apresentar a mesma razão isotópica $^{87}Sr/^{86}Sr$. Por outro lado, materiais oriundos de fontes diferentes podem apresentar razões isotópicas diferentes. A seguir são apresentadas observações do Sr encontrado em partículas microscópicas de poeira no gelo obtido por perfuração da Antártica. A idade é determinada pela profundidade de onde o gelo foi extraído. As incertezas são expressas como intervalos de confiança de 95%. A abreviação IH significa Início do Holocênico[4], e UMG significa último máximo glacial, relativo à última era glacial; ambos os termos são medidas do tempo geológico.

Localização	Idade (anos antes do presente)	Sr(pg/g)	$^{87}Sr/^{86}Sr$
Dome C	7 500 [IH]	30,8 ± 0,4	0,706 8 ± 0,000 6
Dome C	23 000 [UMG]	324 ± 4	0,708 2 ± 0,000 5
Law Dome	6 500 [IH]	45,6 ± 0,6	0,709 7 ± 0,000 4
Law Dome	34 000 [UMG]	96 ± 2	0,709 3 ± 0,001 1

FONTE: G. R: Burton, V. I. Morgan, C. F. Boutron, and K. J. R. Rosman, *Anal. Chim. Acta* **2002**, *469*, 225.

A poeira do IH oriunda da Dome C aparenta vir da mesma fonte que a poeira do IH da Law Dome? A poeira do UMG retirada da Dome C seria oriunda da mesma fonte que a poeira do UGM da Law Dome? O que significa a unidade pg/g? Expresse a unidade pg/g por um termo como "parte por milhão" que descreva corretamente essa unidade.

Notas e Referências

1. L.H. Keith, W. Crummett, J. Deegan, Jr., R. A. Libby, J. K. Taylor e G. Wentler, *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 2210.

2. Quando t, calculado pela Equação 4-4, é maior do que o t tabulado, concluímos que as duas médias são diferentes com o intervalo de confiança escolhido. Esse teste não fornece o intervalo de confiança no qual as médias *são iguais*. Para uma maior discussão sobre como mostrar que duas médias são iguais em um certo nível de confiança, ver S. E. Lewis e J. E. Lewis, *J. Chem Ed.* **2005**, *82*, 1408 e G. B. Limentani, M. C. Ringo, F. Ye, M.L. Bergquist e E.O. McSorley, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 221A.

3. D. Sheeram, *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 453. Veja também H. Gamsjäger e W. Preis, *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 1339.

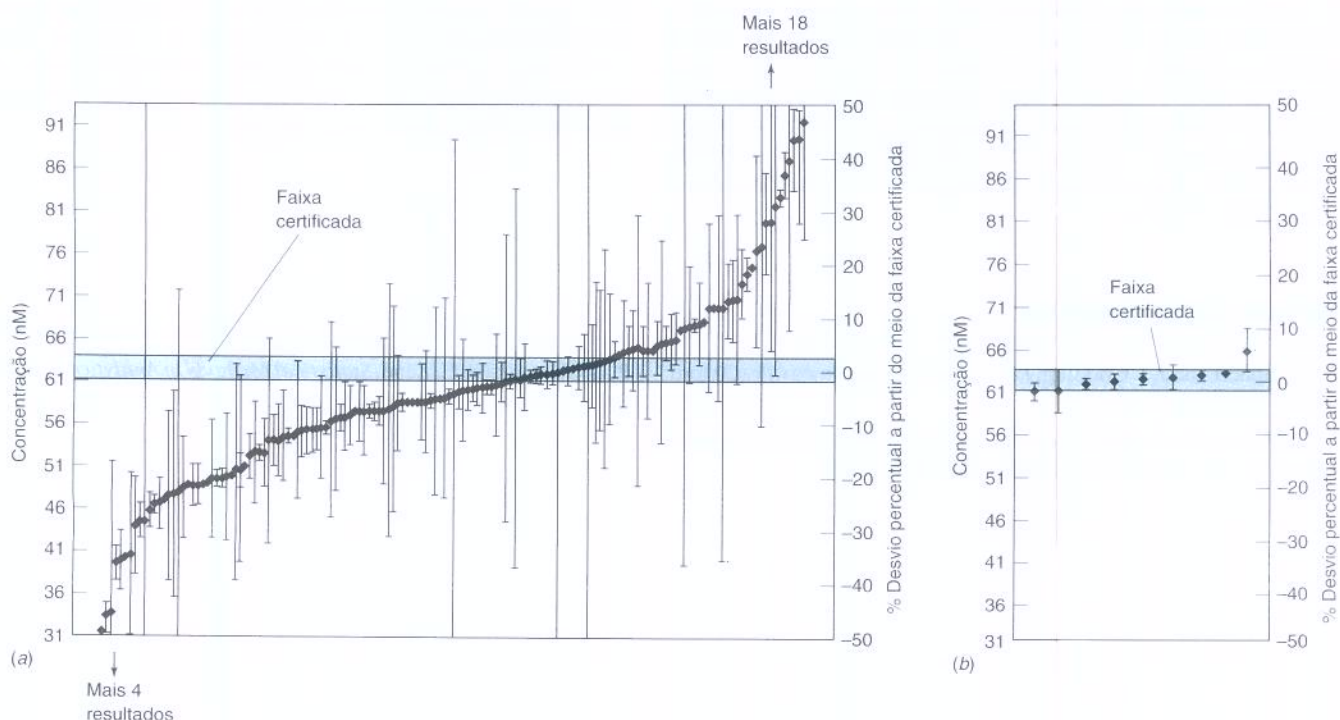
4. O período chamado Holocênico inicia-se imediatamente após a última grande era glacial, que ocorreu há cerca de 11.000 anos. Também é chamado de período Recente ou "Idade do Homem". Fonte: http://www.fct.unl.pt/historia-da-terra-e-da-vida/neogenico/holocenico/holocenico_clima. Acesso em 10 de março 2010.

Leitura Complementar

D. B. Hibbert and J. J. Gooding, *Data Analysis for Chemistry* (Oxford: Oxford University Press, 2006).

J. C. Miller and J. N. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 4th ed. (Harlow, UK: Prentice Hall, 2000).

P. C. Meier and R. E. Zünd, *Statistical Methods in Analytical Chemistry*, 2nd ed. (New York: Wiley, 2000).

A Necessidade da Certificação de Qualidade

(*a*) Determinação do teor de Pb na água de um rio feita em diferentes laboratórios. Todos os laboratórios representados neste gráfico usaram um sistema de gestão de qualidade reconhecido. (*b*) Resultados reprodutíveis dos institutos de medidas nacionais. [Proveniente de P. De Bièvre e P. D. P. Taylor, *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *368*, 567.]

O Instituto de Materiais de Referência e Medidas, na Bélgica, mantém um Programa Internacional de Avaliação de Qualidade de Medidas que permite aos laboratórios participantes do projeto terem acesso aos resultados referentes à confiabilidade relativa de suas medidas. A Figura *a* mostra os resultados para chumbo em água de rio. Dos 181 laboratórios participantes, 18 relataram resultados 50% acima e 4 relataram resultados 50% abaixo do nível certificado de 62,3 ± 1,3 nM. Ainda que a maioria dos laboratórios tenha utilizado em seus estudos procedimentos de gestão de qualidade reconhecidos, um grande percentual dos resultados não incluiu a faixa certificada. A Figura *b* mostra que quando a mesma amostra de água de rio foi analisada por nove diferentes institutos de medida nacionais, onde mais cuidados são tomados, todos os resultados estavam próximos à faixa certificada.

Este exemplo mostra que não existem garantias de que os resultados sejam confiáveis, mesmo quando obtidos por laboratórios "credenciados" usando procedimentos aceitos. Uma boa maneira de constatar a confiabilidade de um laboratório de análise é fornecer a ele amostras "cegas" – semelhantes às amostras desconhecidas – nas quais você sabe a resposta "certa", mas o analista não. Caso o laboratório não encontre o resultado conhecido, existe algum problema. É necessária uma verificação periódica com amostras "cegas" para constatar se a confiabilidade está mantida.

CAPÍTULO 5

Certificação de Qualidade e Métodos de Calibração

A **certificação de qualidade** indica o que fazemos para obter a resposta certa para os nossos objetivos. A resposta deve ter precisão e exatidão suficientes para subsidiar decisões futuras. É inútil gastar mais dinheiro para se obter uma resposta mais exata ou mais precisa se isso não é necessário. Este capítulo descreve informações e procedimentos básicos na certificação de qualidade e introduz dois novos métodos de calibração. No Capítulo 4 discutimos como fazer uma curva de calibração. Neste capítulo descreveremos os métodos da *adição-padrão* e dos *padrões internos*.

5.1 Fundamentos da Certificação da Qualidade

"Suponhamos que você esteja cozinhando para alguns amigos. Enquanto prepara o molho de espaguete você o experimenta, tempera-o e prova-o várias vezes. Cada prova é um evento de amostragem por meio de um teste de controle de qualidade. Você pode provar todo o molho porque há apenas uma única porção de molho. Agora, suponha que você opere uma unidade de molho de espaguete que faz mais de 1000 potes por dia. Você não pode testar cada um deles, então decide provar três deles por dia, às 11, 14 e 17 h. Se os três potes passarem pelo teste, você concluirá que todos os 1000 potes estão próprios para o consumo. Infelizmente, isso pode não ser verdadeiro, mas o risco relativo – de que um pote tenha tempero demais ou de menos – não é muito importante, porque você se obriga a devolver o dinheiro ao consumidor insatisfeito. Se o número de reembolsos for pequeno, digamos, 100 por ano, não há aparentemente vantagem em provar 4 potes por dia". Haveria mais 365 testes adicionais por ano para evitar reembolsos sobre 100 potes, dando uma perda líquida de 265 potes comercializáveis.

Citação de Ed Urbansky, da Agência de Proteção ao Meio Ambiente dos Estados Unidos (*U.S. Environmental Protection Agency*), Cincinnati, Ohio. A Seção 5-1 é adaptada a partir de uma descrição escrita por Ed Urbansky.

Na química analítica o produto não é molho de espaguete, mas sim dados brutos, dados tratados e resultados. *Dados brutos* são os valores individuais de uma quantidade medida, como as áreas dos picos de um cromatograma ou os volumes de uma bureta. *Dados tratados* são concentrações ou quantidades encontradas a partir da utilização de um procedimento de calibração para os dados brutos. *Resultados* são os que efetivamente são divulgados, como a média, o desvio-padrão e o intervalo de confiança após a aplicação de métodos estatísticos aos dados tratados.

Dados brutos: medidas individuais
Dados tratados: concentrações obtidas a partir dos dados brutos pelo uso de métodos de calibração
Resultados: quantidades registradas após análise estatística dos dados tratados

Metas

Se você fabrica uma droga cuja dose terapêutica é apenas levemente inferior à dose letal, você seria muito mais cuidadoso do que se fizesse molho de espaguete. Os tipos de dados que você coleta e a forma como eles são coletados dependem de como você planeja usar tais dados. Um importante objetivo dentro da certificação de qualidade é assegurar-se de que os resultados satisfaçam as necessidades do consumidor. Uma balança de banheiro não precisa ter uma escala para medir massas até a faixa de miligramas, mas um comprimido de um medicamento que deve conter 2 mg do princípio ativo provavelmente não poderá conter

Meta: estabelece uma proposta para a qual serão usados os resultados

2 ± 1 mg. Em termos claros, o estabelecimento de **metas** concisas para os dados e para os resultados é uma etapa crucial na certificação de qualidade e ajuda a evitar o uso incorreto desses dados e resultados.

Aqui está um exemplo de uma meta. Água potável é normalmente desinfetada por cloro, que mata microrganismos. Infelizmente, o cloro também reage com a matéria orgânica presente na água para produzir "subprodutos da desinfecção" – compostos que podem causar danos aos seres humanos. Uma instalação para desinfecção que planeja introduzir um novo processo de cloração estabeleceu a seguinte meta analítica:

> Os dados analíticos e os resultados devem ser usados para determinar se o processo modificado de cloração reduz em pelo menos 10% a formação de subprodutos de desinfecção selecionados.

Espera-se que esse novo processo reduzisse os subprodutos de desinfecção. A meta diz que a incerteza na análise deve ser pequena o bastante para que um decréscimo de 10% nos subprodutos de desinfecção selecionados seja claramente distinguível do erro experimental. Em outras palavras, uma redução observada de 10% é real?

Especificações

As especificações podem incluir
- requisitos de amostragem
- exatidão e precisão
- taxa de falsos resultados
- seletividade
- sensibilidade
- valores do branco aceitáveis
- recuperação do contaminante intencional (fortificante)
- verificação de calibração
- amostras de controle de qualidade

Uma vez estabelecidas as metas você está apto a escrever as **especificações**, indicando quão bons devem ser os números e que precauções são necessárias no procedimento analítico. Como as amostras devem ser obtidas e quantas serão necessárias? São precisas precauções especiais para proteger as amostras e assegurar-se de que elas não se degradem? Dentre as restrições práticas, tais como custo, tempo e quantidades limitadas de material disponível para análise, que níveis de exatidão e precisão satisfazem as metas? Que fração de falsos positivos ou falsos negativos é aceitável? Estas questões precisam ser respondidas por meio de especificações detalhadas.

A certificação de qualidade começa com a amostragem. Precisamos coletar amostras representativas, e o analito tem que ser preservado após a coleta da amostra. Se nossa amostra não for representativa ou o analito for perdido após a coleta, então mesmo a análise mais exata não terá qualquer sentido.

O que queremos dizer com *falsos positivos* e *falsos negativos*? Suponhamos que você tenha de certificar que um contaminante na água potável está abaixo de um limite legal. Um *falso positivo* indica que a concentração excede o limite legal quando, na verdade, a concentração está abaixo do limite. Um *falso negativo* diz que a concentração está abaixo do limite quando, na realidade, ele se encontra acima do limite. Mesmo procedimentos bem executados podem produzir algumas conclusões falsas devido à incerteza estatística da amostragem e da medida. São necessários procedimentos mais restritivos para se obter menores taxas de falsas conclusões. Para a água potável parece mais importante ter uma menor taxa de falsos negativos do que de falsos positivos. Seria pior certificar que a água contaminada é segura do que certificar que a água pura está contaminada.

O teste de drogas ilícitas em atletas é feito de modo a minimizar os falsos positivos para que um atleta inocente não seja injustamente acusado de *doping*. Quando existe alguma dúvida acerca do resultado de um teste de uma droga considera-se que esse resultado é negativo. Na análise de drogas a pessoa que coleta a amostra não é a mesma que realiza a análise da amostra. A identidade do atleta não é conhecida do analista para evitar uma adulteração deliberada do resultado por parte deste último.

Sensibilidade:
= coeficiente angular da curva de calibração
$$= \frac{\text{variação no sinal}}{\text{variação na concentração do analito}}$$

Na escolha de um método também consideramos a seletividade e a sensibilidade. **Seletividade** (também chamada *especificidade*) significa a capacidade de distinguir o analito de outras espécies na amostra (evitando interferência). **Sensibilidade** é a capacidade de responder de forma confiável e mensurável às variações de concentração do analito. O método deve apresentar um *limite de detecção* (discutido na Seção 5.2) menor do que as concentrações a serem medidas.

As especificações podem incluir a exatidão e a precisão requeridas, a pureza dos reagentes, as tolerâncias para a aparelhagem, o uso de materiais-padrão de referência e valores aceitáveis para os brancos. Os *materiais-padrão de referência* (Boxe 3-1) contêm quantidades certificadas do analito em materiais que podemos vir a analisar, como sangue, carvão ou ligas metálicas. O método analítico deve produzir uma resposta aceitável a mais próxima possível do nível certificado, ou algo está errado com a exatidão do método. Os brancos indicam a interferên-

cia de outras espécies na amostra e os traços de analito encontrados nos reagentes usados na preservação, preparação e análise. Medidas frequentes de brancos também permitem detectar se analitos provenientes de amostras previamente analisadas estão contaminando as novas análises por estarem aderidos aos recipientes ou aos instrumentos.

Um **branco de método** é uma amostra contendo todos os constituintes, exceto o analito, e ele deve ser usado durante todas as etapas do procedimento analítico. Subtraímos a resposta do branco de método da resposta de uma amostra real antes de calcular a quantidade de analito na amostra. Um **branco para reagente** é semelhante a um branco de método, mas ele não foi submetido a todos os procedimentos de preparo da amostra. O branco de método é a estimativa mais completa da contribuição do branco para a resposta analítica.

Um **branco de campo** é semelhante a um branco de método, mas foi exposto ao local de amostragem. Por exemplo, para analisar partículas presentes no ar um certo volume de ar pode ser aspirado através de um filtro, que é então digerido e analisado. Um branco de campo seria um filtro transportado para o local de coleta, na mesma embalagem do filtro utilizado na análise. O filtro a ser utilizado como branco seria retirado da embalagem no campo e colocado no mesmo tipo de recipiente selado usado para o filtro de coleta. A diferença entre os filtros é que o ar não seria aspirado através do filtro correspondente ao branco. O analito encontrado no branco de campo pode ser proveniente do ambiente do local de coleta, do ambiente encontrado durante o transporte entre o laboratório e o campo ou proveniente da maneira como ele foi manipulado. Compostos orgânicos voláteis encontrados durante o transporte ou no campo são possíveis contaminantes para um branco de campo.

Outro requisito de desempenho frequentemente especificado é a *recuperação do contaminante*. Às vezes a resposta do analito é afetada por algo presente na amostra. Empregamos o termo **matriz** para se referir a qualquer componente da amostra, exceto o analito. Uma **contaminação intencional**, também chamada *fortificação*, consiste na adição de uma quantidade conhecida de analito à amostra para testar se a resposta da amostra corresponde ao esperado a partir da curva de calibração. As amostras fortificadas são analisadas da mesma forma que as desconhecidas. Por exemplo, se na água potável estiver presente 10,0 μg/L de nitrato, uma adição de 5,0 μg/L pode ser feita. Em tese, a concentração na amostra fortificada é de 15,0 μg/L. Caso um valor diferente de 15,0 μg/L seja encontrado a matriz pode estar interferindo na análise.

Adicione um pequeno volume de um padrão concentrado para evitar mudança significativa no volume da amostra. Por exemplo, ao adicionar 50,5 μL de um padrão numa concentração de 500 μg/L a 5,00 mL da amostra a concentração do analito aumentará de 5,00 μg/L.

Exemplo Recuperação de um Contaminante Intencional

Na equação seguinte, C representa a concentração. Uma definição para a recuperação da substância intencionalmente adicionada é

$$\% \text{ de recuperação} = \frac{C_{\substack{\text{amostra contaminada}\\ \text{intencionalmente}}} - C_{\substack{\text{amostra não contaminada}\\ \text{intencionalmente}}}}{C_{\text{adicionada}}} \times 100 \quad (5\text{-}1)$$

Sabe-se que em uma amostra desconhecida existem 10,0 μg de um analito por litro. Uma contaminação intencional de 5,0 μg/L foi feita numa porção idêntica da amostra desconhecida. A análise da amostra modificada forneceu uma concentração de 14,6 μg/L. Determine o percentual de recuperação da substância intencionalmente adicionada.

SOLUÇÃO O percentual da substância adicionada encontrada na análise é

$$\% \text{ de recuperação} = \frac{14{,}6\ \mu\text{g/L} - 10{,}0\ \mu\text{g/L}}{5{,}0\ \mu\text{g/L}} \times 100 = 92\%$$

Se a recuperação aceitável for especificada na faixa de 96 a 104%, então o valor de 92% é inaceitável. Algo em seu método ou nas técnicas precisa ser melhorado.

Teste a Você Mesmo Uma amostra desconhecida contendo 93,2 μg de um analito por litro foi contaminada intencionalmente mediante uma adição de 80 μg/L. A análise da amostra fortificada (contaminada intencionalmente) forneceu uma concentração de 179,4 μg/L. Encontre o percentual de recuperação da substância intencionalmente adicionada. (**Resposta:** 103,6%)

Ao lidar com um grande número de amostras e replicatas, devemos realizar verificações periódicas de calibração a fim de certificar que nossos instrumentos estão funcionando corretamente e a curva de calibração permanece válida. Numa **verificação de calibração** analisamos soluções formuladas para conter concentrações conhecidas de analito. A especificação pode ser, por exemplo, realizar uma verificação de calibração a cada 10 amostras. As soluções para as verificações de calibração devem ser diferentes daquelas usadas para preparar a curva de calibração original. Esta prática ajuda a verificar se os padrões para a calibração inicial foram preparados corretamente.

As **amostras para testes de desempenho** (também denominadas *amostras para controle de qualidade* ou *amostras cegas*) são uma medida do controle de qualidade que ajuda a eliminar vícios introduzidos pelo analista, que sabe a concentração das amostras de verificação de calibração. Essas amostras de composição conhecida são fornecidas ao analista como se fossem desconhecidas. Os resultados então são comparados aos valores conhecidos, geralmente por meio de um gerente de certificação de qualidade. Por exemplo, o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos mantém um banco de amostras de alimentos homogeneizados para controle de qualidade, distribuindo-as como amostras desconhecidas aos laboratórios que determinam nutrientes em alimentos.

Para padronizar a exatidão:
- testes de calibração
- recuperação da substância intencionalmente adicionada (fortificante)
- amostras de controle de qualidade
- brancos

Para padronizar a precisão:
- amostras repetidas
- porções repetidas da mesma amostra

Em conjunto, os dados brutos e os resultados dos testes de calibração, recuperação de substâncias intencionalmente adicionadas, controle de qualidade das amostras e brancos são empregados para estabelecer um padrão de exatidão. O desempenho analítico em amostras repetidas e porções repetidas de uma mesma amostra mede a precisão. A contaminação intencional também permite assegurar que a identificação qualitativa do analito está correta. Se você contamina intencionalmente a amostra desconhecida na Figura 0-5 com cafeína adicional e a área do pico cromatográfico não atribuído à cafeína aumentar, então você se equivocou na identificação do pico da cafeína.

Muitos laboratórios possuem suas próprias práticas-padrão, como o registro das temperaturas em refrigeradores, calibração de balanças, rotina de manutenção de instrumentos ou substituição de reagentes. Essas práticas são parte integrante do plano geral de gestão de qualidade. A razão por trás das práticas-padrão é que um dado equipamento é utilizado por muitas pessoas para diferentes análises. Economizamos dinheiro ao termos um programa que assegure que as necessidades mais rigorosas são atendidas.

Avaliação

A **avaliação** é o processo de (1) coletar dados para mostrar que os procedimentos analíticos estão funcionando dentro de limites especificados e (2) verificar que os resultados obtidos satisfazem as metas.

O registro é crucial para a avaliação. Os *protocolos-padrão* fornecem instruções sobre o que deve ser documentado e como isso deve ser feito, incluindo como gravar as informações em computadores portáteis. Para os laboratórios que dependem de manuais de práticas-padrão é imperioso que as tarefas realizadas para cumprir os manuais sejam monitoradas e registradas. Os *gráficos de controle* (Boxe 5-1) podem ser usados para monitorar o desempenho de brancos, verificações de calibração e amostras fortificadas para inferir se os resultados se mantêm estáveis ao longo do tempo ou para comparar o trabalho de diferentes empregados. Os gráficos de controle podem também monitorar a sensibilidade ou a seletividade, especialmente se um laboratório lida com uma grande variedade de matrizes.

Agências governamentais, como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, estabelecem requisitos para a certificação da qualidade de seus próprios laboratórios e para a certificação de laboratórios externos. Os métodos-padrão publicados especificam precisão, exatidão, número de brancos, replicatas e testes de calibração. Para monitorar a água potável as portarias indicam qual a frequência e quantas amostras devem ser obtidas. O registro documentado é necessário para demonstrar que todos os requisitos foram atendidos. A Tabela 5-1 resume o processo de certificação de qualidade.

Pergunte a Você Mesmo

5-A. Quais são as três etapas da certificação da qualidade? Que questões são respondidas e quais ações são tomadas em cada uma dessas etapas?

Boxe 5-1 Gráficos de Controle

Um **gráfico de controle** é uma representação visual dos intervalos de confiança para uma distribuição gaussiana. Um gráfico de controle rapidamente nos adverte quando uma propriedade que está sendo monitorada se afasta perigosamente para longe de um *valor-alvo* desejado.

Consideremos um fabricante que produz comprimidos de vitamina C tendo μ miligramas de vitamina C por comprimido; μ é o valor alvo. Muitas análises, feitas durante um longo tempo, definirão o valor de σ, o desvio-padrão da população, associado ao processo de fabricação.

Para o controle de qualidade, 25 comprimidos são removidos ao acaso da linha de produção a cada hora e analisados. O teor médio de vitamina C nos 25 comprimidos é mostrado em cada ponto do gráfico de controle, que se segue.

Numa distribuição gaussiana, 95,5% de todas as observações estão contidas dentro de $\pm 2\sigma/\sqrt{n}$, e 99,7% estão compreendidas dentro de $\pm 3\sigma/\sqrt{n}$, onde n é o número de comprimidos (= 25) que são amostrados a cada hora. Os limites $\pm 2\sigma/\sqrt{n}$ são as *linhas de advertência*, e os limites $\pm 3\sigma/\sqrt{n}$ correspondem a *linhas de intervenção*. Esperamos que ~4,5% das medidas se localizem sobre as linhas de advertência, e que somente ~0,3% se encontrem sobre as linhas de intervenção. É muito pouco provável que observemos duas medidas consecutivas na linha de advertência (probabilidade = 0,045 × 0,045 = 0,0020).

As condições descritas a seguir são consideradas tão improváveis que, se por acaso ocorrerem, devemos interromper o processo e submetê-lo a uma manutenção:

- uma única observação fora das linhas de intervenção
- duas entre 3 medidas consecutivas se localizam entre a linha de advertência e a linha de intervenção
- 7 medidas consecutivas encontram-se todas acima ou abaixo da linha central
- 6 medidas consecutivas apresentam uma tendência crescente ou uma tendência decrescente
- 14 pontos consecutivos alternam-se em posições localizadas acima e abaixo, independentemente de sua localização
- uma sequência de pontos que obviamente não é aleatória

Para a avaliação da qualidade de um processo analítico um gráfico de controle pode mostrar o desvio relativo dos valores medidos das amostras de verificação de calibração ou das amostras de controle de qualidade a partir de seus valores conhecidos. Outro gráfico de controle pode medir a precisão de análises repetidas de amostras desconhecidas ou de padrões em função do tempo.

Tabela 5-1 Processo de certificação de qualidade

Questão	Ações
Metas	
Por que você deseja os dados e os resultados e como você utilizará os resultados?	• Escreva as metas
Especificações	
Quão bons os números têm que ser?	• Escreva as especificações • Selecione métodos para satisfazer as especificações • Considere a amostragem, precisão, exatidão, seletividade, sensibilidade, limite de detecção, robustez, taxa de falsos resultados • Utilize brancos, contaminação intencional, verificações de calibração, amostras de controle de qualidade e gráficos de controle para monitorar o desempenho
Avaliação	
As especificações foram atingidas?	• Compare os dados e os resultados com as especificações • Registre os procedimentos e mantenha os registros adequados para satisfazer as metas • Verifique se as metas foram atingidas.

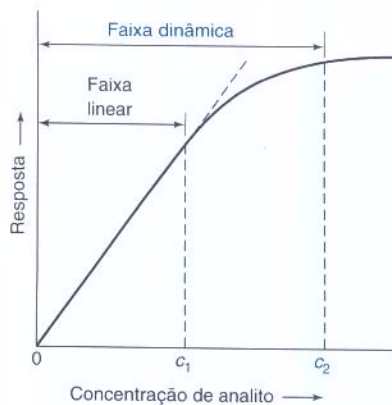



Figura 5-1 Curva de calibração esquemática contendo uma região linear e uma região não linear.

Faixa linear: faixa de concentração na qual a curva de calibração é linear

Faixa dinâmica: faixa de concentração na qual existe uma resposta mensurável

Faixa: faixa de concentração na qual a linearidade, a exatidão e a precisão atendem às especificações para o método analítico

5-2 Validação de um Procedimento Analítico

Se você desenvolve uma nova metodologia analítica ou aplica um método já existente a um novo tipo de amostra, torna-se necessário *validar* a metodologia a fim de demonstrar que ela preenche as especificações e é aceitável para a finalidade a que se destina. Os métodos-padrão publicados pelas agências governamentais e privadas são validados por múltiplos laboratórios antes de serem publicados. Na química farmacêutica os requisitos para a **validação do método** incluem estudos da *seletividade (especificidade) do método, exatidão, precisão, linearidade, faixa, robustez, limite de detecção* e *limite de quantificação*. Seletividade, exatidão e precisão foram mencionadas na Seção 5-1.

A *linearidade* de uma curva de calibração é ilustrada na Figura 5-1. Preferimos uma resposta na qual o sinal analítico corrigido (= sinal da amostra – sinal do branco) é proporcional à quantidade de analito, como na faixa entre 0 e c_1 na Figura 5-1. Entretanto, você pode obter resultados além da região linear, entre c_1 e c_2, pelo ajuste dos dados a uma curva como uma função polinomial. A **faixa (ou intervalo) linear** de um método analítico é a faixa de concentração do analito cuja resposta é proporcional à concentração. A **faixa dinâmica** é o intervalo de concentração em que existe uma resposta mensurável do analito mesmo que esta resposta não seja linear. Para um método analítico, a palavra **faixa** significa o intervalo de concentração no qual a linearidade, a exatidão e a precisão são todas aceitáveis.

Outro objetivo da validação é mostrar que um método é **robusto**, isto é, que ele não é afetado por pequenas mudanças nas condições. Por exemplo, um procedimento cromatográfico robusto fornece resultados confiáveis apesar de pequenas mudanças na composição do solvente, pH, concentração do tampão, temperatura, volume de injeção e detector de comprimento de onda.

Limites de Detecção e de Quantificação

O **limite de detecção** (também chamado de *limite inferior de detecção*) é a menor quantidade de analito que é "significativamente diferente" de um branco. Descreve-se a seguir um procedimento que produz um limite de detecção que tem 99% de probabilidade de ser maior que o branco, ou seja, apenas ~1% das amostras desprovidas do analito fornecerão um sinal maior que o limite de detecção (Figura 5-2). Vamos supor que o desvio-padrão do sinal proveniente das amostras com concentrações próximas ao limite de detecção seja comparável ao desvio-padrão proveniente dos brancos.

1. Após estimarmos o limite de detecção a partir da nossa experiência prévia com o método, preparamos uma amostra cuja concentração seja ~1 a 5 vezes maior que o limite de detecção.

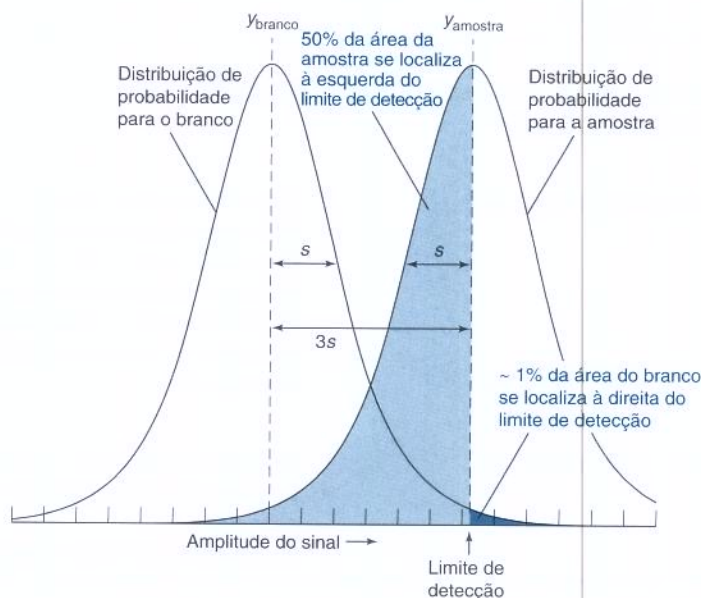



Figura 5-2 Limite de detecção. As curvas mostram a distribuição de medidas esperadas para um branco e uma amostra cuja concentração se situa no limite de detecção. A área de uma região qualquer é proporcional ao número de medidas naquela região. Apenas ~1% das medidas para um branco deve exceder o limite de detecção. Entretanto, 50% das medidas para uma amostra contendo um analito em seu limite de detecção estarão abaixo desse limite. Existe uma probabilidade de 1% de concluir que um branco tem analito acima do limite de detecção. Caso uma amostra contenha o analito em seu limite de detecção existe uma probabilidade de 50% de concluir que o analito está *ausente*, porque seu sinal está abaixo do limite de detecção. As curvas nesta figura correspondem à distribuição *t* de Student, que é mais larga do que a distribuição gaussiana.

2. Medimos o sinal de n amostras repetidas ($n \geq 7$).
3. Calculamos o desvio-padrão (s) das n medidas.
4. Medimos o sinal de n amostras em branco (sem analito) e determinamos o valor médio, que chamaremos de y_{branco}.
5. O sinal mínimo detectável, que chamaremos de limite de detecção, y_{ld}, é definido como:

Limite de detecção do sinal: $$y_{ld} = y_{branco} + 3s \tag{5-2}$$

6. O sinal corrigido, $y_{amostra} - y_{branco}$, é proporcional à concentração da amostra:

Linha de calibração: $$y_{amostra} - y_{branco} = m \times \text{concentração na amostra} \tag{5-3}$$

onde $y_{amostra}$ é o sinal observado para a amostra e m é o coeficiente angular da curva de calibração. A *concentração mínima detectável*, também chamada de *limite de detecção*, é obtida substituindo-se y_{ld} da Equação 5-2 por $y_{amostra}$ na Equação 5-3:

Limite de detecção: $$\text{concentração mínima detectável} = \frac{3s}{m} \tag{5-4}$$

Exemplo Limite de Detecção

Utilizou-se um procedimento no qual a corrente elétrica de um detector é proporcional à concentração do analito. A partir de medições prévias de baixas concentrações de analito estimou-se que o limite de detecção do sinal está na faixa de nanoamperes. Os sinais provenientes de 7 amostras idênticas com uma concentração cerca de três vezes a do limite de detecção foram: 5,0, 5,0, 5,2, 4,2, 4,6, 6,0 e 4,9 nA. Os brancos produziram valores de 1,4, 2,2, 1,7, 0,9, 0,4, 1,5 e 0,7 nA. O coeficiente angular da curva de calibração, para as concentrações mais altas, é $m = 0{,}229$ nA/µM. **(a)** Determine os limites de detecção do sinal e a concentração mínima detectável. **(b)** Qual é a concentração do analito numa amostra que deu um sinal de 7,0 nA?

SOLUÇÃO **(a)** Primeiramente calculamos o valor médio para os brancos e o desvio-padrão das amostras. Os algarismos que não são significativos devem ser retidos de modo a reduzir erros de arredondamento.

$$\text{Branco:} \quad \text{média} = y_{branco} = 1{,}2_6 \text{ nA}$$
$$\text{Amostra:} \quad \text{desvio-padrão} = s = 0{,}5_6 \text{ nA}$$

O limite de detecção do sinal é obtido da Equação 5-2:

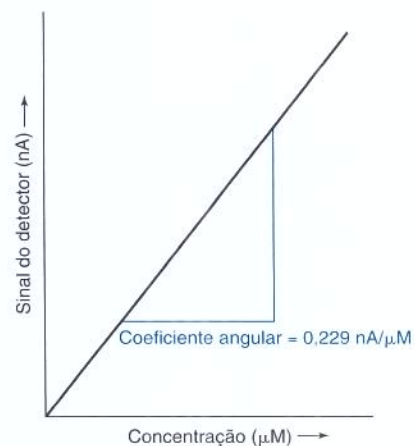
$$y_{ld} = y_{branco} + 3s = 1{,}2_6 \text{ nA} + (3)(0{,}5_6 \text{ nA}) = 2{,}9_4 \text{ nA}$$

A concentração mínima detectável é obtida da Equação 5-4:

$$\text{Limite de detecção} = \frac{3s}{m} = \frac{(3)(0{,}5_6 \text{ nA})}{0{,}229 \text{ nA}/\mu\text{M}} = 7_{,3} \ \mu\text{M}$$

(b) Para encontrar a concentração de uma amostra cujo sinal é 7,0 nA, utiliza-se a Equação 5-3:

$$y_{amostra} - y_{branco} = m \times \text{concentração}$$

$$\Rightarrow \text{concentração} = \frac{y_{amostra} - y_{branco}}{m} = \frac{7{,}0 \text{ nA} - 1{,}2_6 \text{ nA}}{0{,}229 \text{ nA}/\mu\text{M}} = 25_{,1} \ \mu\text{M}$$

Teste a Você Mesmo Suponha que $s = 0{,}2_8$ nA em vez de $0{,}5_6$ nA, e que y_{branco} mantém-se em $1{,}2_6$ nA. Encontre o limite de detecção do sinal, a concentração mínima detectável e a concentração do analito em uma amostra cujo sinal é 7,0 nA. (**Resposta:** $2{,}1_0$ nA, 3,7 µM, $25_{,1}$ µM)

O menor limite de detecção dado na Equação 5-4 é $3s/m$, onde s é o desvio-padrão de uma amostra com baixa concentração e m é o coeficiente angular da curva de calibração. O desvio-

Informação Nutricional
Porção Correspondente a 6 Biscoitos (28 g)
Porções por Embalagem: Aproximadamente 10

Quantidade por Porção	
Calorias 120 Calorias de Gorduras 40	
Percentual do Valor Diário de Referência (% VD)*	
Gordura Total 4,5 g	**7%**
Gordura Saturada 0,5 g	**3%**
Gordura Trans 0 g	
Gordura Poli-insaturada 2,5 g	
Gordura Monoinsaturada 1 g	
Colesterol 0 mg	**0%**
Sódio 150 mg	**6%**
Carboidratos Totais 19 g	**6%**
Fibra Alimentar 3 g	**13%**
Açúcares 0 g	
Proteínas 3 g	

Figura 5-3 Rótulo nutricional de um pacote de biscoitos de água e sal. O limite informado para a gordura *trans* é 0,5 g/porção. Qualquer quantidade inferior a essa é registrada como 0. As estruturas de gorduras saturadas, monoinsaturadas, poli-insaturadas e *trans* representativas são mostradas. O Boxe 7-1 explica a simbologia utilizada para desenhar esses compostos com 18 átomos de carbono.

padrão é uma medida do *ruído* (variação aleatória) em um branco ou sinal pequeno. Quando o sinal é 3 vezes maior que o ruído ele é prontamente detectável, mas ainda é pequeno demais para uma medida exata. Um sinal 10 vezes maior que o ruído é definido como o **limite inferior de quantificação**, ou a menor quantidade que pode ser medida com exatidão razoável.

Limite de quantificação = (10/3) × limite de detecção

O símbolo ≡ significa "é definido como".

Fatores de 3 no limite de detecção e de 10 no limite de quantificação são convenções arbitrárias.

$$\text{Limite inferior de quantificação} \equiv \frac{10s}{m} \tag{5-5}$$

O **limite de registro** é a concentração abaixo da qual as legislações consideram que um determinado analito seja relatado como "não detectado". "Não detectado" não significa que o analito não foi observado, mas sim que ele se encontra abaixo de um nível previamente estabelecido. Os limites de registro são pelo menos 5 a 10 vezes maiores que os limites de detecção, de modo que a detecção do analito no limite de registro não gera ambiguidade.

Desde 2006 os rótulos dos alimentos embalados nos Estados Unidos devem indicar quanto de gordura *trans* está presente. Este tipo de gordura provém principalmente da hidrogenação parcial de óleo vegetal, e é o principal componente da margarina e da gordura vegetal hidrogenada. O consumo de gordura *trans* aumenta o risco de doenças do coração, ataques cardíacos e alguns tipos de câncer. Se a concentração for < 0,5 g/porção, ela aparece como 0, como na Figura 5-3. Ao reduzir o tamanho da porção um fabricante pode afirmar que o conteúdo de gordura *trans* é 0. O argumento dado pelo governo para que se informe o limite superior é que muitos laboratórios usam análise por infravermelho, cujo limite de detecção é pobre. A cromatografia a gás fornece um limite de detecção mais baixo (Figura 22-4). Se seu lanche favorito é feito com gordura parcialmente hidrogenada, ele contém gordura *trans* mesmo que o rótulo diga outra coisa.

Pergunte a Você Mesmo

5-B. O método de validação inclui estudos de precisão e exatidão de um método proposto. Como você pode validar a precisão e a exatidão? (*Dica:* Revise a Seção 5-1.)

5-3 Adição-Padrão

As Seções 5-3 e 5-4 podem ser postergadas até que você necessite usar a adição-padrão ou padrões internos no laboratório.

As curvas de calibração são normalmente utilizadas para determinar a relação entre o sinal e a concentração em uma análise química. Nos casos onde a curva de calibração é inadequada ou não confiável podemos utilizar a *adição-padrão* ou *padrões internos*.

No método da **adição-padrão**, quantidades conhecidas de analito são adicionadas à amostra desconhecida. A partir do aumento do sinal deduzimos quanto de analito estava presente na amostra original. Este método requer que a resposta seja proporcional à concentração do analito.

A adição-padrão é usada quando a *matriz* da amostra é complexa ou desconhecida. Por exemplo, uma matriz como o sangue possui muitos constituintes que você não pode incorporar a soluções-padrão para uma curva de calibração. Nesse caso adicionamos *pequenos* volumes de um padrão concentrado à solução inicial de modo que não modifiquemos muito a matriz.

A adição-padrão é especialmente apropriada quando a matriz da amostra é complexa e difícil de ser reproduzida em soluções-padrão.

Consideramos a adição-padrão em que uma amostra com concentração inicial desconhecida de analito $[X]_i$ tem uma intensidade de sinal I_X, onde I pode ser a área de um pico em um cromatograma, ou a corrente do detector ou a voltagem de um instrumento. Então uma concentração conhecida de padrão, S (uma concentração conhecida do analito), é adicionada a uma alíquota da amostra e um sinal I_{S+X} é observado para esta solução. Como o sinal é proporcional à concentração do analito, podemos dizer que

Tenha em mente que as espécies químicas X e S são as mesmas.

$$\frac{\text{concentração do analito na amostra}}{\text{concentração do analito + padrão na mistura}} = \frac{\text{sinal da amostra}}{\text{sinal da mistura}}$$

Equação de adição-padrão:

$$\frac{[X]_i}{[X]_f + [S]_f} = \frac{I_X}{I_{S+X}} \tag{5-6}$$

onde $[X]_f$ é a concentração final do analito na amostra após adicionar o padrão e $[S]_f$ é a concentração final do padrão após a adição à amostra. Para um volume inicial V_0 da amostra desconhecida e para o volume adicionado V_S de padrão com concentração $[S]_i$, o volume total é $V = V_0 + V_S$ e as concentrações na Equação 5-6 são

$$[X]_f = [X]_i\underbrace{\left(\frac{V_0}{V}\right)}_{\text{Fator de diluição}} \qquad [S]_f = [S]_i\underbrace{\left(\frac{V_s}{V}\right)}_{\text{Fator de diluição}} \tag{5-7}$$

As Equações 5-7 são obtidas da fórmula de diluição (1-5):

$$[X]_f V_f = [X]_i V_i$$

onde f significa "final" e i corresponde a "inicial".
Nas Equações 5-7, $V = V_f$ e $V_0 = V_i$.

Os fatores V_0/V e V_S/V, que relacionam as concentrações antes e após a diluição, são denominados *fatores de diluição.*

Exemplo Adição-padrão

O ácido ascórbico (vitamina C) presente em uma amostra de 50,0 mL de suco de laranja foi analisado por um método eletroquímico que produziu uma corrente de 1,78 μA no detector. A adição de 0,400 mL de um padrão de ácido ascórbico 0,279 M elevou a corrente para 3,35 μA. Encontre a concentração do ácido ascórbico no suco de laranja.

SOLUÇÃO Se a concentração inicial do ácido ascórbico no suco é $[X]_i$, a concentração após diluir 50,0 mL do suco com 0,400 mL do padrão é

$$\text{concentração final do analito} = [X]_f = [X]_i\left(\frac{V_0}{V}\right) = [X]_i\left(\frac{50,0}{50,4}\right)$$

A concentração final do padrão adicionado após a adição ao suco de laranja é

$$[S]_f = [S]_i\left(\frac{V_s}{V}\right) = [0,279\text{ M}]\left(\frac{0,400}{50,4}\right) = 2,21_4\text{ mM}$$

A equação de adição-padrão (Equação 5-6) fica

$$\frac{[X]_i}{[X]_f + [S]_f} = \frac{[X]_i}{\left(\frac{50,0}{50,4}\right)[X]_i + 2,21_4\text{ mM}} = \frac{1,78\ \mu\text{A}}{3,35\ \mu\text{A}} \Rightarrow [X]_i = 2,49\text{ mM}$$

Teste a Você Mesmo Encontre a concentração do ácido ascórbico no suco se a adição-padrão produziu uma corrente de 2,50 μA em vez de 3,35 μA. (**Resposta:** 5,37 mM)

Procedimento Gráfico para a Adição-Padrão

Um procedimento mais exato é preparar uma série de adições-padrão que elevam o sinal original por um fator de 1,5 a 3 e utilizar todos os resultados em conjunto. Substituindo-se as expressões para $[X]_f$ e $[S]_f$ das Equações 5-7 na equação de adição-padrão (Equação 5-6), você encontrará, depois de alguma manipulação algébrica, que

Equação do gráfico para adição-padrão:

$$\underbrace{I_{S+X}\left(\frac{V}{V_0}\right)}_{\text{Função a ser lançada no eixo } y \text{ do gráfico}} = I_X + \frac{I_X}{[X]_i}\underbrace{[S]_i\left(\frac{V_s}{V_0}\right)}_{\text{Função a ser lançada no eixo } x \text{ do gráfico}} \quad (5\text{-}8)$$

I_{S+X} é o sinal medido para a amostra contendo a amostra desconhecida e o padrão. O fator V/V_0 é o volume final dividido pelo volume inicial da amostra. O produto $I_{S+X}(V/V_0)$ é a "resposta corrigida" porque corresponde ao sinal que seria medido se a amostra não fosse diluída pela adição-padrão. No lado direito da Equação 5-8 a função de interesse é o produto $[S]_i(V_S/V_0)$, onde $[S]_i$ é a concentração do padrão antes da adição à amostra, V_S é o volume adicionado do padrão e V_0 é o volume inicial da amostra. Um gráfico de $I_{S+X}(V/V_0)$ no eixo y contra $[S]_i(V_S/V_0)$ no eixo x deve ser uma linha reta. A magnitude da interseção com o eixo x é a concentração original da amostra desconhecida, $[X]_i$.

Considere os dados na Figura 5-4. A corrente na coluna D é a resposta observada no detector, I_{S+X}. A Equação 5-8 está representada na Figura 5-5. Com base na interseção com o eixo dos x concluímos que a concentração de ácido ascórbico no suco de laranja original era $[X]_i$ = 2,89 mM. No exemplo precedente encontramos $[X]_i$ = 2,49 mM, com base numa única adição-padrão. A diferença de 14% entre os dois resultados é o erro experimental atribuível ao emprego de um único ponto em lugar de todos os pontos. A incerteza nos resultados do gráfico de adição-padrão é discutida no Problema 5-19.

Frequentemente, todas as soluções em um experimento de adição-padrão são feitas com o mesmo volume total pela adição solvente. Neste caso V, é uma constante múltipla de V_0. *Quando todas as soluções são feitas com o mesmo volume final, representamos graficamente o sinal contra $[S]_f$*. A interseção com o eixo x no gráfico é a concentração *diluída* de amostra $[X]_f$. Para o gráfico da Figura 5-5, a interseção com o eixo x é a concentração *inicial* da amostra $[X]_i$.

Se todas as soluções apresentam *o mesmo volume final*:

Faça um gráfico de I_{S+X} contra $[S]_f$. A interseção com o eixo x é $[X]_f$

	A	B	C	D	E
1	Experimento de Adição-Padrão de Vitamina C				
2	Adição de ácido ascórbico 0,279 M a 50 mL de suco de laranja				
3		Vs =			
4		mL de ácido	função do		função do
5	Vo (mL) =	ascórbico	eixo x	I(s+x) =	eixo y
6	50	adicionado	Si*Vs/Vo	sinal (μA)	I(s+x)*V/Vo
7	[S]i (mM) =	0,000	0,000	1,78	1,780
8	279	0,050	0,279	2,00	2,002
9		0,250	1,395	2,81	2,824
10		0,400	2,232	3,35	3,377
11		0,550	3,069	3,88	3,923
12		0,700	3,906	4,37	4,431
13		0,850	4,743	4,86	4,943
14		1,000	5,580	5,33	5,437
15		1,150	6,417	5,82	5,954
16					
17	C7 = $A$8*B7/$A$6		E7 = D7*($A$6+B7)/$A$6		

Figura 5-4 Planilha de cálculo dos dados de adição-padrão para construção do gráfico com base na Equação 5-8.

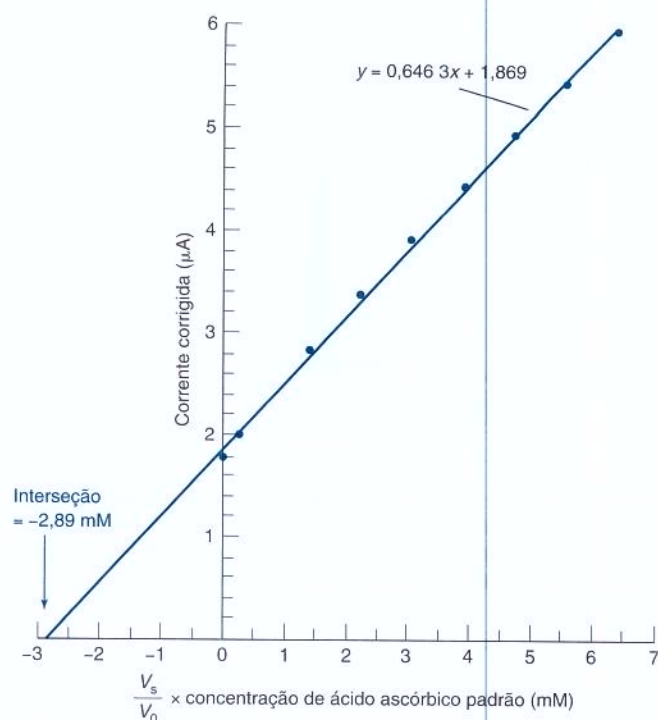



Figura 5-5 Tratamento gráfico do método de adição-padrão utilizando a Equação 5-8. As adições-padrão devem aumentar o sinal analítico entre 1,5 e 3 vezes.

Pergunte a Você Mesmo

5-C. Foram feitas adições sucessivas de 1,00 mL de ácido ascórbico a 25,0 mM a 50,0 mL de suco de laranja. Faça um gráfico similar ao da Figura 5-5 para encontrar a concentração de ácido ascórbico no suco de laranja.

Volume total adicionado de padrão (mL)	Pico de corrente (μA)
0	1,66
1,00	2,03
2,00	2,39
3,00	2,79
4,00	3,16
5,00	3,51

5-4 Padrões Internos

A Seção 5-4 pode ser postergada até que você precise usar um padrão interno no laboratório ou para resolver um problema.

Um **padrão interno** é uma quantidade conhecida de um composto, diferente do analito, que é adicionado à amostra desconhecida. O sinal do analito é comparado com o sinal do padrão interno para a determinação da quantidade do analito presente.

Os padrões internos são especialmente úteis para as análises em que a quantidade da amostra analisada, ou a resposta do instrumento, varia ligeiramente a cada análise por motivos que são difíceis de controlar. Por exemplo, as vazões de gás ou de líquido em uma análise cromatográfica podem ter uma pequena variação que pode modificar a resposta do detector. Uma curva de calibração é exata somente para o conjunto de condições em que ela foi obtida. Entretanto, a resposta *relativa* do detector ao analito e ao padrão é geralmente constante para um largo intervalo de condições. Se o sinal do padrão aumenta de 8,4%, devido à variação de vazão, geralmente o sinal do analito também varia de 8,4%. Desde que a concentração do padrão seja conhecida, a concentração correta do analito pode ser determinada. Padrões internos são

Um *padrão interno* é uma substância diferente do analito. Na *adição-padrão* (Seção 5-3) o padrão é a mesma substância que o analito.

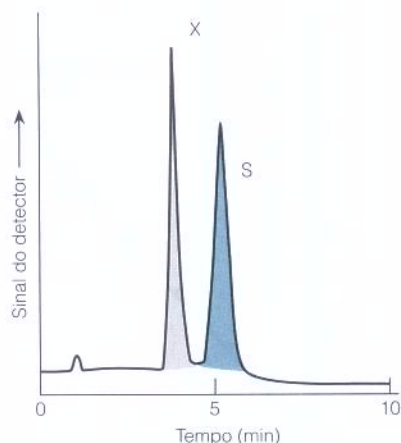



Figura 5-6 Este cromatograma ilustra a utilização de um padrão interno. Uma quantidade conhecida de S foi adicionada à solução inicial. As áreas relativas dos sinais de X e S permitem determinar a quantidade de X presente na mistura. Para isso é necessário medir a resposta relativa do detector para cada composto em um experimento separado.

usados em cromatografia, pois o volume de microlitro de amostra injetada no cromatógrafo não é muito reprodutível, de modo que uma curva de calibração não seria exata.

Se durante as etapas de preparação da amostra que antecedem à análise ocorrer uma perda de amostra, é interessante o uso de padrões internos. Se uma quantidade conhecida de padrão é adicionada à amostra desconhecida antes de qualquer manipulação, a razão entre o padrão e o analito permanece constante, pois a mesma fração de cada um deles é perdida em qualquer operação.

Para usar um padrão interno preparamos uma mistura conhecida de padrão e analito de modo a medir a resposta relativa do detector para as duas espécies. Na Figura 5-6 a área sob cada pico é proporcional à concentração de cada uma das espécies injetadas na coluna. Entretanto, o detector geralmente possui uma resposta diferente para cada componente. Por exemplo, se o analito (X) e o padrão interno (S) possuem concentrações de 10,0 mM, a área sob o pico que corresponde ao analito pode ser 2,30 vezes maior que a área sob o pico correspondente ao padrão. Dizemos que o **fator de resposta**, F, é 2,30 vezes maior para X do que para S.

Padrão interno:
$$\frac{\text{área do sinal do analito}}{\text{concentração do analito}} = F\left(\frac{\text{área do sinal do padrão}}{\text{concentração do padrão}}\right) \tag{5-9}$$

$$\frac{A_X}{[X]} = F\left(\frac{A_S}{[S]}\right)$$

[X] e [S] são as concentrações do analito e do padrão *após terem sido misturados entre si*. A Equação 5-9 é aplicada na resposta linear tanto para o analito quanto para o padrão.

Exemplo Uso de um Padrão Interno

Em um experimento cromatográfico, uma solução contendo 0,0837 M de X e 0,0666 M de S fornece picos com áreas $A_X = 423$ e $A_S = 347$. (As áreas são medidas em unidades arbitrárias pelo computador do instrumento.) Para analisar a amostra desconhecida, 10,0 mL de uma solução 0,146 M de S foram adicionados a 10,0 mL da amostra desconhecida e a mistura foi diluída a 25,0 mL em um balão volumétrico. Essa mistura forneceu o cromatograma visto na Figura 5-6, onde os picos apresentam áreas $A_X = 553$ e $A_S = 582$. Determine a concentração de X na amostra desconhecida.

SOLUÇÃO Usamos, inicialmente, a mistura-padrão para encontrar o fator de resposta na Equação 5-9:

Mistura-padrão: $$\frac{A_X}{[X]} = F\left(\frac{A_S}{[S]}\right)$$

$$\frac{423}{0{,}083\ 7\ M} = F\left(\frac{347}{0{,}066\ 6\ M}\right) \Rightarrow F = 0{,}970_0$$

Na mistura da amostra mais o padrão, este último foi diluído de 10,0 para 25,0 mL. A concentração de S é

$$[S] = \underbrace{(0{,}146\ M)}_{\text{Concentração inicial}} \underbrace{\left(\frac{10{,}0\ mL}{25{,}0\ mL}\right)}_{\text{Fator de diluição}} = 0{,}058\ 4\ M$$

(10,0 mL: Volume inicial; 25,0 mL: Volume final)

Substituímos na Equação 5-9 o fator de resposta conhecido de modo a encontrar a concentração do analito na mistura:

Mistura desconhecida: $$\frac{A_X}{[X]} = F\left(\frac{A_S}{[S]}\right)$$

$$\frac{553}{[X]} = 0{,}970_0\left(\frac{582}{0{,}058\ 4\ M}\right) \Rightarrow [X] = 0{,}057\ 2_1\ M$$

Como X foi diluído de 10,0 para 25,0 mL, quando a mistura com S foi preparada a concentração original de X na amostra desconhecida é (25,0 mL/10,0 mL)(0,0572$_1$ M) = 0,143 M.

Teste a Você Mesmo Uma solução 0,0837 M de X e 0,0500 M de S' forneceu áreas A_X = 423 e $A_{S'}$ = 372. Então 10,0 mL de uma solução 0,050 M de S' mais 10,0 mL da solução inicial foram diluídos a 25,0 mL. O cromatograma apresenta áreas A_X = 553 e A_S' = 286. Determine a concentração de X na amostra inicial. (**Resposta:** 0,142 M)

? *Pergunte a Você Mesmo*

5-D. Uma mistura contendo 52,4 mM de um analito (X) e 38,9 nM de um padrão (S) forneceu o fator de resposta relativo (área de X)/(área de S) = 0,644/1,000. Uma segunda solução contendo uma quantidade desconhecida de X e 742 nM de S apresentou para a razão (área de X)/(área de S) um valor igual a 1,093/1,000. Encontre [X] na segunda solução.

Equações Importantes

Limites de detecção e quantificação

$$\text{Concentração mínima detectável} = \frac{3s}{m}$$

$$\text{Limite inferior de quantificação} \equiv \frac{10s}{m}$$

s = desvio-padrão da amostra em 1-5 vezes o limite de detecção

m = coeficiente angular da curva de calibração

Adição-padrão

$$\frac{[X]_i}{[X]_f + [S]_f} = \frac{I_X}{I_{S+X}}$$

$[X]_i$ = concentração do analito na amostra inicial

$[X]_f$ = concentração do analito após a adição-padrão

$[S]_f$ = concentração do padrão após adição à amostra inicial

Gráfico para a adição-padrão

Você deve ser capaz de construir o gráfico da Equação 5-8 para interpretar um experimento de adição-padrão.

Padrão interno

$$\frac{\text{área do sinal do analito}}{\text{concentração do analito}} = F\left(\frac{\text{área do sinal-padrão}}{\text{concentração-padrão}}\right)$$

F = fator de resposta medido em um experimento separado com concentrações conhecidas do analito e do padrão

Termos Importantes

adição-padrão
amostra para controle de desempenho
avaliação
branco de campo
branco de método
branco do reagente
certificação de qualidade
contaminação intencional
especificações
faixa
faixa dinâmica
faixa linear
fator de resposta
gráfico de controle
limite de detecção
limite de registro
limite inferior de quantificação
matriz
metas
padrão interno
robustez
seletividade
sensibilidade
validação de método
verificação de calibração

Problemas

5-1. Distinguir *dados brutos*, *dados tratados* e *resultados*.

5-2. Qual a diferença entre uma *verificação de calibração* e uma *amostra para teste de desempenho*?

5-3. Qual a finalidade de um branco? Faça a distinção entre *branco de método*, *branco de reagente* e *branco de campo*.

5-4. Faça a distinção entre *faixa linear*, *faixa dinâmica* e *faixa*.

5-5. Qual a diferença entre um *falso positivo* e um *falso negativo*?

5-6. Considere uma amostra que contém um analito no limite de detecção definido pela Equação 5-4. Com base na Figura 5-2, explique as seguintes afirmações: existe uma probabilidade em torno de 1% de concluir erroneamente que uma amostra que não contém analito será considerada como contendo analito acima do limite de detecção. Existe uma probabilidade de 50% de concluir que uma amostra que efetivamente apresenta analito no limite de detecção será considerada como não contendo analito acima do limite de detecção.

5-7. Como é utilizado um gráfico de controle? Mencione seis indicativos de que um dado processo está fora de controle.

5-8. Eis uma meta para uma análise química a ser realizada numa unidade de purificação de água potável: "Os dados e resultados coletados a cada 15 dias devem ser usados para determinar se as concentrações de haloacetatos na água tratada estão em conformidade com os níveis preconizados no 1º Estágio da Regra de Subprodutos de Desinfecção usando o Método 552.2" (uma especificação que estabelece precisão, exatidão e outros requisitos). Qual das seguintes questões melhor resume o significado dessa meta?

(a) As concentrações de haloacetatos são conhecidas dentro da precisão e da exatidão especificadas?

(b) Existem haloacetatos detectáveis na água?

(c) As concentrações dos haloacetatos superam os limites permitidos pela legislação?

5-9. *Falsos positivos e negativos.* A água potável de poços em Bangladesh e em grande parte do sudeste asiático apresenta níveis inseguros de arsênio natural. Utilizam-se kits de um teste colorimétrico para combater esse grave problema de saúde pública. Se a resposta colorimétrica indicar que As > 50 μg/L o poço é pintado de vermelho e não é usado para coleta de água. Se As < 50 μg/L, o poço é pintado de verde e a água pode ser coletada. (A título de comparação, o nível permitido de As na Europa e na América do Norte é 10 μg/L.) Afirma-se que um resultado positivo no teste colorimétrico significa que As > 50 μg/L. Um estudo realizado em 2002 encontrou 50% de falsos positivos e 8% de falsos negativos. Que percentual de poços verdes são efetivamente vermelhos e qual é o percentual de poços vermelhos que deveriam ser verdes? Seria melhor ou pior para a saúde pública se houvesse 50% de falsos negativos?

5-10. *Amostras cegas* de um alimento para bebês à base de carne de vaca homogeneizada foram enviadas a três laboratórios para análise. Os resultados desses três laboratórios são concordantes quanto aos teores de proteínas, gorduras, zinco, riboflavina e ácido palmítico. Os resultados para ferro são discrepantes: Laboratório A: 1,59 ± 0,14 (13); Laboratório B: 1,65 ± 0,56 (8); Laboratório C: 2,68 ± 0,78 (3) mg Fe/100 g. O número de análises em amostras idênticas é mostrado entre parênteses. O Laboratório C forneceu um resultado mais elevado que os dos Laboratórios A e B. O resultado do Laboratório C é diferente daquele do Laboratório B no intervalo de confiança de 95%?

5-11. *Limite de detecção.* Na espectrofotometria medimos a concentração de um analito com base na absorbância de luz. Uma amostra com baixa concentração foi preparada, e medidas de nove amostras idênticas forneceram absorbâncias de 0,0047, 0,0054, 0,0062, 0,0060, 0,0046, 0,0056, 0,0052, 0,0044 e 0,0058, em uma célula de 1,000 cm. Nove brancos de reagente produziram os seguintes valores: 0,0006, 0,0012, 0,0022, 0,0005, 0,0008, 0,0017, 0,0010 e 0,0011.

(a) Encontre o limite de detecção da absorbância por meio da Equação 5-2.

(b) A curva de calibração é um gráfico de absorbância contra concentração numa célula cujo caminho ótico é

igual a 1,000 cm. A absorbância é uma quantidade adimensional. O coeficiente angular da curva de calibração é $m = 2{,}24 \times 10^4\ M^{-1}$. Encontre o limite de detecção da concentração por meio da Equação 5-4.

(c) Encontre o limite inferior de quantificação com base na Equação 5-5.

5-12. *Gráfico de Controle*. Os componentes voláteis presentes no soro sanguineo humano foram determinados por cromatografia a gás com purga e aprisionamento/espectrometria de massa. Para controle de qualidade o soro foi periodicamente contaminado de modo intencional com uma quantidade constante de 1,2-diclorobenzeno, e a concentração (ng/g = ppb) foi medida. Determine a média e o desvio-padrão para os dados correspondentes às contaminações intencionais vistos na tabela a seguir, e prepare um gráfico de controle. Explique se as observações feitas estão ou não estão de acordo com cada um dos critérios no Boxe 5-1 para a estabilidade de um gráfico de controle.

Observado		Observado		Observado		Observado	
Dia	ppb	Dia	ppb	Dia	ppb	Dia	ppb
0	1,05	3	0,42	7	0,55	70	0,83
1	0,70	6	0,95	30	0,68	72	0,97
76	0,60	128	0,81	199	0,85	290	1,04
80	0,87	134	0,84	212	1,03	294	0,85
84	1,03	147	0,83	218	0,90	296	0,59
91	1,13	149	0,88	220	0,86	300	0,83
101	1,64	154	0,89	237	1,05	302	0,67
104	0,79	156	0,72	251	0,79	304	0,66
106	0,66	161	1,18	259	0,94	308	1,04
112	0,88	167	0,75	262	0,77	311	0,86
113	0,79	175	0,76	277	0,85	317	0,88
115	1,07	182	0,93	282	0,72	321	0,67
119	0,60	185	0,72	286	0,68	323	0,68
125	0,80	189	0,87	288	0,86		

FONTE: D. L. Ashley, M. A. Bonin, F. L. Cardinali, J, M. McCraw, J. S. Holler, L. L. Needham e D. G. Patterson, Jr. *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1021.

5-13. *Gráfico de Controle*. Um laboratório de monitoramento do íon perclorato (ClO_4^-) em urina humana avaliou amostras para controle de qualidade preparadas a partir de urina sintética fortificada com perclorato. O procedimento operacional padrão exige a interrupção do trabalho para identificação da fonte de erro caso alguma amostra para controle de qualidade apresente desvio além do limite de intervenção ($\pm 3\sigma/\sqrt{n}$). Esta condição não ocorre nos dados mostrados a seguir. Existem outras condições de rejeição do Boxe 5-1 observadas nesses dados?

Gráfico de controle para ClO_4^- em urina. [Dados de L. Valentin-Blasini, J. P. Mauldin, D. Maple e B. C. Blount, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 2475.]

5-14. Em uma tentativa de assassinato ocorrida nos anos 1990, foram encontrados vestígios de sangue do réu no local do crime. A acusação afirmou que realmente os vestígios encontrados haviam sido deixados pelo réu. A defesa respondeu dizendo que os vestígios de sangue encontrados haviam sido "postos" pela polícia, a partir de uma amostra de sangue que havia sido posteriormente coletada no réu. O sangue para análise clínicas é normalmente coletado em um vial contendo EDTA como anticoagulante em uma concentração ~4,5 mM depois que o frasco é preenchido com sangue. Na época em que a tentativa de assassinato ocorreu os procedimentos para a determinação de EDTA ainda não eram confiáveis. Embora o teor de EDTA encontrado no sangue proveniente do local do crime estivesse várias ordens de magnitude abaixo de 4,5 mM, o júri absolveu o réu. Motivado pela sentença, desenvolveu-se um novo método para a determinação de EDTA em amostras de sangue.

(a) *Precisão e exatidão*. Para medir a exatidão e a precisão do método o sangue foi fortificado com EDTA a níveis conhecidos.

$$\text{exatidão} = 100 \times \frac{\text{valor médio encontrado} - \text{valor conhecido}}{\text{valor conhecido}}$$

$$\text{precisão} = 100 \times \frac{\text{desvio-padrão}}{\text{média}} \equiv \textit{coeficiente de variação}$$

Para cada um dos três níveis de fortificação vistos na tabela a seguir, encontre a precisão e a exatidão do controle de qualidade das amostras.

Determinações de EDTA (ng/mL) em três níveis diferentes de contaminação intencional

Contaminante intencional:	22,2 ng/mL	88,2 ng/mL	314 ng/mL
Encontrado:	33,3	83,6	322
	19,5	69,0	305
	23,9	83,4	282
	20,8	100	329
	20,8	76,4	276

FONTE: R. L. Sheppard e J. Henion, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 477A, 2901.

(b) *Limites de detecção e quantificação*. Baixas concentrações de EDTA próximas ao limite de detecção produziram as seguintes contagens em um instrumento: 175, 104, 164, 193, 131, 189, 155, 133, 151 e 176. Dez medidas de um branco apresentaram um valor médio de $45_{,0}$ contagens. O coeficiente angular da curva de calibração é $1{,}75 \times 10^{-9}\ M^{-1}$. Estime o sinal e os limites de detecção de concentração e o limite inferior de quantificação para o EDTA.

5-15. *Recuperação de uma substância adicionada intencionalmente e limite de detecção*. As espécies de arsênio encontradas na água potável incluem AsO_3^- (arsenito), AsO_4^{3-} (arseniato), $(CH_3)_2AsO_2^-$ (dimetilarsinato) e $(CH_3)AsO_3^{2-}$ (metilarsonato).

Água pura isenta de arsênio foi contaminada intencionalmente com 0,40 μg de arseniato por litro. Determinações em sete amostras idênticas deram como resultados 0,39, 0,40, 0,38, 0,41, 0,36, 0,35 e 0,39 μg/L. (J. A. Day, M. Montes-Bayón, A. P. Vonderheide e J. A. Caruso, *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *373*, 664.) Encontre a média percentual de recuperação da substância adicionada intencionalmente e a concentração no limite de detecção (μg/L).

5-16. *Adição-padrão.* A vitamina C foi medida por um método eletroquímico numa amostra de 50,0 mL de suco de limão. Observou-se um sinal no detector de 2,02 μA. Uma adição-padrão de 1,00 mL de 29,4 mM de vitamina C elevou o sinal para 3,79 μA. Encontre a concentração da vitamina C no suco.

5-17. *Adição-padrão.* Um analito em uma amostra forneceu um sinal de 10,0 mV. Quando 1,00 mL de 0,0500 M de um padrão foi adicionado a 100,0 mL da amostra inicial, o sinal subiu para 14,0 mV. Encontre a concentração do analito na amostra inicial.

5-18. *Gráfico de adição-padrão.* O esmalte dos dentes consiste basicamente no mineral hidroxiapatita cálcica, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Os elementos em quantidades-traço em dentes de espécies arqueológicas fornecem aos antropólogos informações sobre a dieta e as doenças de pessoas que viveram no passado. Estudantes da Universidade de Hamline mediram o estrôncio no esmalte de dentes de siso por espectroscopia de absorção atômica. Soluções de volume constante de 10,0 mL continham 0,750 mg de esmalte de dente dissolvido e uma concentração variável de Sr adicionado.

Sr adicionado	Sinal (unidades arbitrárias)
0	28,0
2,50	34,3
5,00	42,8
7,50	51,5
10,00	58,6

FONTE: V. J. Porter, P. M. Sanft, J. C. Dempich, D. D. Dettmer, A. E. Erickson, N. A. Dubauskie, S. T. Myster, E. H. Matts, and E. T. Smith, *J. Chem. Ed.* **2002**, *79*, 1114.

(a) Prepare um gráfico para encontrar a concentração de Sr na solução da amostra de 10 mL em partes por bilhão = ng/mL.

(b) Encontre a concentração de Sr no esmalte do dente em partes por milhão = μg/g.

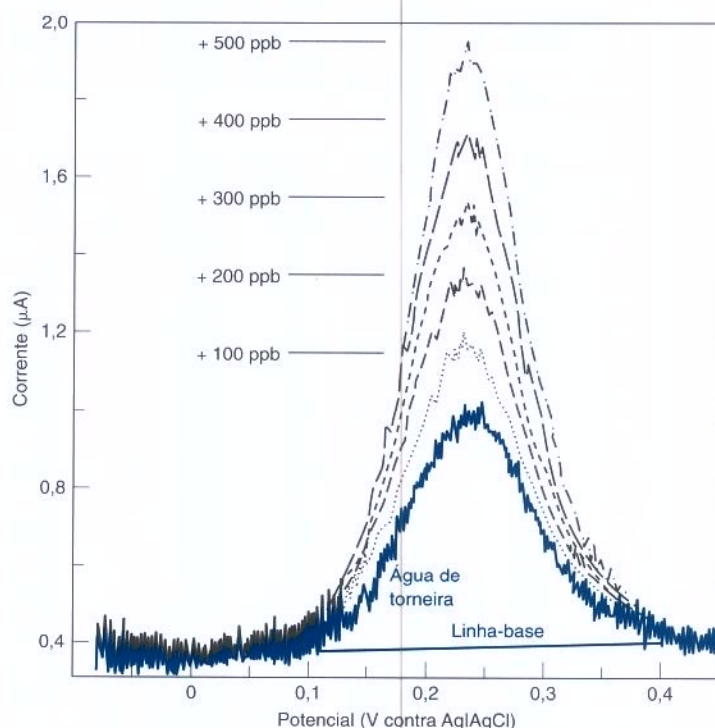
5-19. *Incerteza na adição-padrão.* Podemos determinar a incerteza na interseção com o eixo dos x no gráfico de adição-padrão do Problema 5-18 utilizando a fórmula

$$\text{desvio-padrão da interseção com o eixo } x = \frac{s_y}{|m|}\sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^2}{m^2 \Sigma (x_i - \bar{x})^2}}$$

onde s_y é o desvio-padrão de y (Equação 4-12), $|m|$ é o valor absoluto do coeficiente angular da reta obtida pelos mínimos quadrados (Equação 4-9), n é o número de dados obtidos ($n = 5$ no Problema 5. 18), $\bar{y}$ é o valor médio de y para os cinco pontos, x_i são os valores individuais de x para os cinco pontos e $\bar{x}$ é o valor médio de x para os cinco pontos.

(a) Crie uma planilha de dados com base na planilha da Figura 4-9 para encontrar a linha reta para as adições-padrão, e inclua a fórmula para a incerteza na interseção com o eixo x. Determine a incerteza na concentração de Sr encontrada no Problema 5-18.

(b) Se a interseção da adição-padrão é a maior fonte de incerteza, encontre a incerteza na concentração de Sr no esmalte do dente em partes por milhão.

5-20. *Gráfico de adição-padrão.* A figura a seguir mostra uma série de adições-padrão de Cu^{2+} a uma água de torneira acidificada, medidas por um método eletroquímico. As adições-padrão têm volume desprezível quando comparadas à amostra de água de torneira, de modo que você pode considerar que todas as soluções apresentam o mesmo volume. O sinal é a altura do pico (em μA), que você precisa medir em relação à linha base da figura. Encontre a concentração de Cu^{2+} na água de torneira.

Cinco adições-padrão de 100 ppb de Cu^{2+} à água de torneira. [De M. A. Nolan e S. P. Kounaves, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 3567.]

5-21. *Padrão interno.* Uma mistura contendo 12,8 μM de um analito X e 44,4 μM de um padrão S forneceu picos cromatográficos com áreas iguais a 306 para X e 511 para S. Uma segunda solução contendo uma quantidade desconhecida de X e 55,5 μM de S apresentou áreas dos picos iguais a 251 para X e 563 para S. Encontre [X] na segunda solução.

5-22. *Padrão interno.* Uma solução foi preparada misturando 10,00 mL de uma solução contendo uma substância (X) em concentração desconhecida com 5,00 mL de um padrão (S) contendo 8,24 μg de S/mL e diluindo a 50,0 mL. O quociente entre os sinais medidos (sinal devido a X/sinal devido a S) é 1,69. Num experimento à parte foi verificado que para concentrações iguais de X e S o sinal devido a X tinha uma intensidade equivalente a 0,930 vez o sinal de S. Encontre a concentração de X na solução.

5-23. *Padrão interno.* Quando 1,06 mmol de 1-pentanol e 1,53 mmol de 1-hexanol foram separados por cromatografia a gás, eles forneceram áreas de pico relativas iguais a 922 e 1 570 unida-

des, respectivamente. Quando 0,57 mmol de pentanol foram adicionados a uma amostra contendo hexanol, as áreas relativas dos picos cromatográficos foram 843:816 (pentanol-hexanol). Qual é a quantidade de hexanol presente na amostra?

Como Você Faria Isso?

5-24. Os atletas olímpicos são avaliados para verificar se eles estão usando ou não substâncias ilegais que realçam o seu desempenho. Suponha que as amostras de urina sejam tomadas e analisadas, e a taxa de falsos positivos seja 1%. Suponha também que seja demasiadamente dispendioso refinar o método para reduzir a taxa de resultados falsos positivos. Não queremos certamente acusar pessoas inocentes da utilização de substâncias ilegais. O que você pode fazer para reduzir a taxa de falsas acusações mesmo se o teste sempre apresenta uma taxa de falsos positivos de 1%?

Leitura Complementar

B. W. Wenclawiak, M. Koch, and E. Hadjiscostas, eds., *Quality Assurance in Analytical Chemistry* (Heidelberg: Springer-Verlag, 2004).

E. Mullins, *Statistics for the Quality Control Chemistry Laboratory* (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2003).

P. Quevauviller, *Quality Assurance for Water Analysis* (Chichester: Wiley, 2002).

J. Kenkel, *A Primer on Quality in the Analytical Laboratory* (Boca Raton, FL: Lewis Press, 1999).

F. E. Prichard, *Quality in the Analytical Chemistry Laboratory* (New York: Wiley, 1995).

J. K. Taylor, *Quality Assurance of Chemical Measurements* (Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1987).

E. P. Popek, *Sampling and Analysis of Environmental Chemical Pollutants* (Amsterdam: Academic Press, 2003).

QUÍMICOS ANALÍTICOS NO OESTE SELVAGEM

A Mais Antiga Bureta

Boas Titulações – Ode a uma Parceira de Laboratório

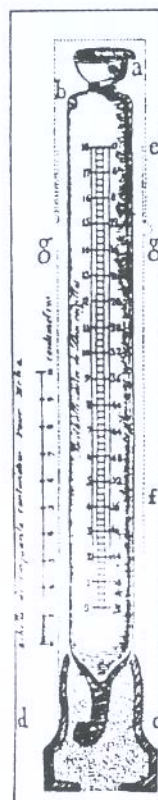
Kurt Wood e Jeff Lederman

(Universidade da Califórnia, Davis, 1977)

(Cantado ao som de *Boas Vibrações* pelos Beach Boys)

Ah! Eu adoro a cor rosa que você tem,
E a maneira que o ácido pinga de sua bureta.
Todas as coisas dolorosas da vida parecem estranhas
Quando eu misturo algumas gotas de fenolftaleína.
Eu estou buscando boas titulações
Ela está me dando neutralizações
Gota a gota pinga, boas titulações...

Eu olho para você e você se vai;
A cor rubi devagar se torna rosê,
Você olha para mim e me excita
Quando gota a gota cai no Erlenmeyer...
Eu estou buscando boas titulações
Ela está me dando neutralizações
Gota a gota pinga, boas titulações...

Eu olho ansiosamente para seus olhos,
Mas você os desvia de surpresa para a bancada.
Foi-se nosso amor antes que mais doce crescesse,
Porque nós passamos do ponto final em um mililitro.
Eu estou buscando boas titulações
Ela está me dando neutralizações
Gota a gota pinga, boas titulações...

A bureta, inventada por F. Descroizilles no início dos anos 1800, foi utilizada da mesma maneira que uma proveta graduada é usada hoje. A torneira foi introduzida em 1846. Esta bureta e suas descendentes têm aterrorizado gerações de estudantes de química analítica. [A partir de E. R. Madsen, *The Development of Titrimetric Analysis 'till 1806* (Copenhagen: E. E. C. Gad Publishers, 1958).]

CAPÍTULO 6

Boas Titulações

Na **análise volumétrica** mede-se o volume de um reagente que é usado para reagir completamente com um analito através de uma reação conhecida. A partir desse volume e da estequiometria da reação calculamos quanto analito existe na amostra. Neste capítulo discutiremos os princípios gerais que se aplicam a qualquer procedimento volumétrico e, depois, ilustraremos com algumas análises baseadas em reações de precipitação. Ao longo do capítulo apresentaremos o produto de solubilidade como meio de compreensão das reações de precipitação.

6-1 Princípios da Análise Volumétrica

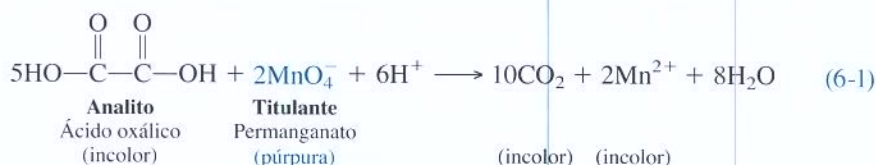
Uma **titulação** é um procedimento em que pequenos volumes da solução de reagente – o **titulante** – são adicionados ao *analito* até que a reação termine. O titulante normalmente é transferido de uma bureta, como mostra a Figura 6-1. Cada adição de titulante deve ser consumida rápida e completamente pela reação com o analito até que este acabe. As titulações mais comuns são baseadas em reações ácido-base, oxidação-redução, formação de complexo e precipitação.

Os métodos para determinar quando o analito foi consumido incluem (1) a detecção de uma súbita mudança na diferença de potencial ou na corrente elétrica, entre um par de eletrodos (Prancha 1, do Encarte em Cores), (2) a observação da mudança de cor de um *indicador* (Prancha 2, do Encarte em Cores) e (3) a monitorização da absorbância da luz pelas espécies químicas na reação. Um **indicador** é um composto com uma propriedade física (normalmente a cor) que muda abruptamente quando a titulação está completa. A mudança é causada pelo desaparecimento do analito ou pelo aparecimento de um excesso de titulante.

Estudaremos os métodos de detecção do ponto final mais tarde:
eletrodos: Seção 10-4 e Capítulo 15
indicadores: Seções 6-6, 9-6, 10-4, 13-3 e 16-2
absorbância: Seção 19-3

O **ponto de equivalência** é alcançado quando a quantidade de titulante adicionado é a quantidade exata que é necessária para uma reação estequiométrica com o analito (o titulado). Por exemplo, 5 mol de ácido oxálico reagem com 2 mol de permanganato em solução ácida quente:

$$5HO{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OH + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O \qquad (6\text{-}1)$$

Analito Ácido oxálico (incolor); **Titulante** Permanganato (púrpura); CO_2 (incolor); Mn^{2+} (incolor)

Se a solução desconhecida contém 5,00 mmol de ácido oxálico, o ponto de equivalência é alcançado quando 2,00 mmol de MnO_4^- tiverem sido adicionados.

O ponto de equivalência é o resultado ideal que procuramos em uma titulação. O que realmente medimos é o **ponto final**, que é indicado pela mudança súbita em uma propriedade física da solução. Na Reação 6-1 um ponto final conveniente é o aparecimento repentino da cor

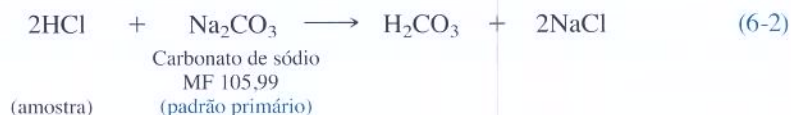
Figura 6-1 Montagem típica para uma titulação. O analito está contido no erlenmeyer e o titulante na bureta. A barra de agitação é um ímã recoberto com Teflon, que é inerte para quase todas as soluções. A barra gira devido a um ímã rotatório existente dentro do agitador magnético.

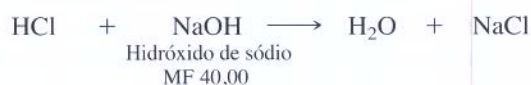
O Boxe 3-1 descreve os Materiais-Padrão de Referência que permitem que diferentes laboratórios testem a exatidão de seus procedimentos.

púrpura do permanganato no erlenmeyer. Antes do ponto de equivalência todo o permanganato adicionado é consumido pelo ácido oxálico, e a solução titulada permanece incolor. Após o ponto de equivalência o MnO_4^- que é adicionado não reage e, portanto, vai se acumulando até que atinge uma quantidade suficiente para que seja observado. O *primeiro vestígio* de cor púrpura indica o ponto final. Quanto melhor forem os olhos do operador, mais o ponto final se aproximará do ponto de equivalência real. O ponto final não pode ser exatamente igual ao ponto de equivalência, pois é necessário mais MnO_4^- para surgir a cor púrpura do que o necessário para reagir com o ácido oxálico.

A diferença entre o ponto final e o ponto de equivalência é o inevitável **erro de titulação**. Pela escolha de uma propriedade física apropriada, cuja mudança é facilmente observada (tal como a cor de um indicador, a absorbância ótica de um reagente ou produto ou ainda, o pH), teremos o ponto final muito próximo ao ponto de equivalência. Podemos também estimar o erro de titulação com uma **titulação em branco**, na qual o mesmo procedimento é executado sem a presença do analito. Por exemplo, podemos titular uma solução que não contém ácido oxálico para ver quanto MnO_4^- é necessário para que se observe uma cor púrpura. Esse volume de MnO_4^- é então subtraído do volume usado na titulação analítica.

A validade de um resultado analítico depende do conhecimento da quantidade de um dos reagentes usados. Um **padrão primário** é um reagente que é suficientemente puro para ser pesado e utilizado diretamente para prover determinado número de mols. Por exemplo, se você quer titular uma amostra de ácido clorídrico com uma base você pode pesar carbonato de sódio no grau de padrão primário e dissolver em água para produzir o titulante:

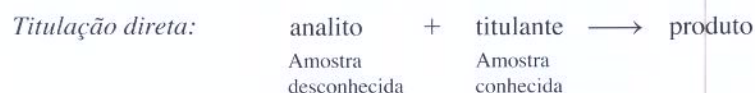
$$\underset{\text{(amostra)}}{2HCl} + \underset{\substack{\text{Carbonato de sódio} \\ \text{MF 105,99} \\ \text{(padrão primário)}}}{Na_2CO_3} \longrightarrow H_2CO_3 + 2NaCl \qquad (6\text{-}2)$$

Dois mols de HCl reagem com um mol de Na_2CO_3, que possui uma massa de 105,99 g. Você não pode realizar o mesmo procedimento com NaOH sólido, pois o sólido não é puro.

$$HCl + \underset{\substack{\text{Hidróxido de sódio} \\ \text{MF 40,00}}}{NaOH} \longrightarrow H_2O + NaCl$$

NaOH é normalmente contaminado com algum Na_2CO_3 (reação com o CO_2 do ar) e H_2O (também proveniente do ar). Se você pesasse 40,00 g de hidróxido de sódio ele não conteria exatamente 1 mol.

Um padrão primário deverá ser 99,9% puro, ou mais. Não deverá se decompor quando estocado de modo normal e deverá ser estável quando seco por aquecimento ou por vácuo, pois a secagem é necessária para remover traços de água adsorvida da atmosfera.

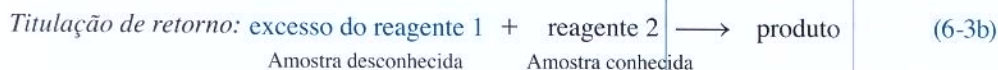
Na maioria dos casos o titulante não está disponível como padrão primário. Nessas circunstâncias utiliza-se uma solução contendo aproximadamente a concentração desejada para titular um padrão primário que é pesado. A partir do volume de titulante necessário para reagir com o padrão primário calculamos a concentração do titulante. O procedimento de titular um padrão para determinar a concentração de titulante é denominado **padronização**. Dizemos então que a solução de concentração conhecida de titulante é uma **solução-padrão**. Em todos os casos a validade do resultado analítico depende, em última análise, do conhecimento da composição de algum padrão primário.

Em uma **titulação direta** o titulante é adicionado ao analito até que o ponto final é observado.

Titulação direta: $\underset{\text{Amostra desconhecida}}{\text{analito}} + \underset{\text{Amostra conhecida}}{\text{titulante}} \longrightarrow \text{produto}$

A adição do titulante permanganato ao analito, ácido oxálico, da Reação 6-1 é uma titulação direta.

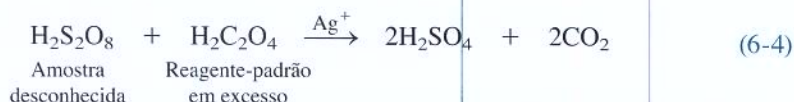
Em uma **titulação de retorno** um *excesso* conhecido de um reagente-padrão é adicionado ao analito. Então, um segundo reagente-padrão é usado para titular o excesso do primeiro reagente.

$$\underset{\text{Amostra desconhecida}}{\text{analito}} + \underset{\text{Amostra conhecida}}{\text{reagente 1}} \longrightarrow \text{produto} + \underset{\text{Quantidade desconhecida}}{\text{excesso do reagente 1}} \quad (6\text{-}3a)$$

$$\textit{Titulação de retorno: } \underset{\text{Amostra desconhecida}}{\text{excesso do reagente 1}} + \underset{\text{Amostra conhecida}}{\text{reagente 2}} \longrightarrow \text{produto} \quad (6\text{-}3b)$$

Titulações de retorno são utilizadas quando o ponto final da titulação de retorno é mais claro do que o ponto final da titulação direta, ou quando um excesso do primeiro reagente é necessário para a reação completa com o analito.

Por exemplo, uma titulação de retorno é utilizada na determinação de peroxidissulfato ($S_2O_8^{2-}$). Uma amostra de $K_2S_2O_8$ impuro é tratada com excesso de $Na_2C_2O_4$ padrão em H_2SO_4 contendo o catalisador Ag_2SO_4.

O peroxidissulfato é um poderoso agente oxidante utilizado para destruir a matéria orgânica em análise ambiental. É também o ingrediente ativo da "solução de limpeza" utilizada para degradar a gordura e a matéria orgânica em aparelhagens de vidro.

$$\underset{\text{Amostra desconhecida}}{H_2S_2O_8} + \underset{\text{Reagente-padrão em excesso}}{H_2C_2O_4} \xrightarrow{Ag^+} 2H_2SO_4 + 2CO_2 \quad (6\text{-}4)$$

O excesso de reagente-padrão assegura a reação completa da amostra desconhecida. A mistura é aquecida até que a evolução de $CO_2(g)$ esteja completa. Então, a solução é resfriada a 40°C e o excesso de $H_2C_2O_4$ é titulado em uma titulação de retorno com $KMnO_4$ padrão através da Reação 6-1. A quantidade de $KMnO_4$ necessária para a titulação de retorno na Reação 6-4 nos indica quanto $H_2C_2O_4$ não reagido restou.

Na **titulação gravimétrica** o titulante é medido por massa, e não por volume. A concentração do titulante é expressa em número de mols de reagente por quilograma de solução. A precisão é melhorada de 0,3%, obtida em uma bureta, para 0,1%, usando-se uma balança. Experimentos realizados por Guenther[1] e por Butler e Swift[2] servem como exemplo. Em uma titulação gravimétrica não há necessidade de uma bureta. O titulante pode ser transferido através de uma pipeta. "As titulações gravimétricas devem se tornar o método preferencial, e a vidraria volumétrica deverá ser vista somente em museus."[3]

O site da LTC Editora possui uma lista de experimentos do *Journal of Chemical Education* em sintonia com os capítulos deste livro.

Pergunte a Você Mesmo

6-A. **(a)** Por que, em última análise, a validade de um resultado analítico depende do conhecimento da composição de um padrão primário?
(b) Como uma titulação em branco reduz o erro de titulação?
(c) Qual é a diferença entre uma titulação direta e uma titulação de retorno?
(d) Suponha que a incerteza na localização do ponto de equivalência em uma titulação é ±0,04 mL. Por que é mais exato utilizar o suficiente de uma amostra para requerer ~40 mL em uma titulação com uma bureta de 50 mL do que ~20 mL?

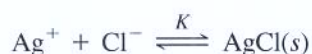
6-2 Cálculos de Titulação

Para interpretar os resultados de uma titulação direta as etapas importantes são

1. A partir do volume de titulante, calcular o número de mols de titulante consumidos.
2. A partir da estequiometria da reação de titulação, relacionar o número desconhecido de mols do analito ao número conhecido de mols de titulante.

Estequiometria 1:1

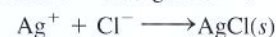
Considere a titulação de uma solução desconhecida de cloreto com Ag^+ padrão:

$$Ag^+ + Cl^- \overset{K}{\rightleftharpoons} AgCl(s)$$

A reação é rápida e a constante de equilíbrio é grande ($K = 5,6 \times 10^9$), portanto a reação essencialmente se completa a cada adição de titulante. O precipitado branco de AgCl se forma assim que os dois reagentes são misturados.

Quando K é grande, escrevemos algumas vezes $\rightarrow$ no lugar de $\rightleftharpoons$:

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl(s)$$

Suponha que 10,00 mL de uma solução desconhecida de cloreto (medida com uma pipeta volumétrica) requerem 22,97 mL de uma solução $AgNO_3$ 0,052 74 M (transferidos através de uma bureta) para a reação completa. Qual é a concentração de Cl^- na amostra desconhecida?

Seguindo a receita de dois passos, primeiramente encontramos o número de mols de Ag^+:

Mantenha um algarismo extra não significativo até o fim dos cálculos para evitar erros de arredondamento.

$$\text{mols de } Ag^+ = \text{volume} \times \text{molaridade} = (0{,}022\ 97\ \text{L})\left(0{,}052\ 74\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) = 0{,}001\ 211_4\ \text{mol}$$

Em seguida, relacione o número de mols desconhecido de Cl^- ao número de mols conhecido de Ag^+. Sabemos que 1 mol de Cl^- reage com 1 mol de Ag^+. Se 0,001 211_4 mol de Ag^+ é necessário, então 0,001 211_4 mol de Cl^- está presente em 10,00 mL da amostra desconhecida. Portanto,

$$[Cl^-] \text{ na amostra} = \frac{\text{mols de } Cl^-}{\text{L de amostra}} = \frac{0{,}001\ 211_4\ \text{mol}}{0{,}010\ 00\ \text{L}} = 0{,}121\ 1_4\ \text{M}$$

A solução que titulamos foi obtida pela dissolução de 1,004 g de amostra sólida em um volume total de 10,00 mL. Qual é a massa percentual de cloreto no sólido? Sabemos que 10,00 mL da solução desconhecida contêm 0,001 211_4 mol de Cl^-. Portanto, 100,0 mL contêm 10 vezes mais, ou seja, 0,012 11_4 mol de Cl^-. Esta quantidade de Cl^- pesa (0,012 11_4 mol Cl^-) (35,453 g/mol Cl^-) = 0,429 4_8 g Cl^-. A massa percentual de Cl^- na amostra é

$$\%\ \text{p/p de } Cl^- = \frac{\text{g de } Cl^-}{\text{g de amostra}} \times 100 = \frac{0{,}429\ 4_8\ \text{g de } Cl^-}{1{,}004\ \text{g de amostra}} \times 100 = 42{,}78\ \%\ \text{p/p}$$

Exemplo **Um Caso Envolvendo uma Diluição**

(a) Uma solução-padrão de Ag^+ foi preparada pela dissolução de 1,224 3 g de $AgNO_3$ seco (MF 169,87) em água em um balão volumétrico de 500,0 mL. Uma diluição foi feita pela transferência por pipeta de 25,00 mL de solução para um segundo balão volumétrico de 500,0 mL e diluída até a marca. Encontre a concentração de Ag^+ na solução diluída. **(b)** Uma alíquota de 25,00 mL de uma amostra contendo Cl^- foi titulada com a solução diluída de Ag^+, e o ponto de equivalência foi atingido quando 37,38 mL de solução de Ag^+ foram transferidos. Encontre a concentração de Cl^- na amostra.

SOLUÇÃO **(a)** A concentração da solução inicial de $AgNO_3$ é

$$[Ag^+] = \frac{(1{,}224\ 3\ \text{g})/(169{,}87\ \text{g/mol})}{0{,}500\ 0\ \text{L}} = 0{,}014\ 41_5\ \text{M}$$

Para encontrar a concentração da solução diluída utilizamos a fórmula de diluição 1-5:

Observe que a forma geral para todos os problemas de diluição é

$$[X]_{final} = \underbrace{\frac{V_{inicial}}{V_{final}}}_{\text{Fator de diluição}} \cdot [X]_{inicial}$$

$$[Ag^+]_{conc} \cdot V_{conc} = [Ag^+]_{dil} \cdot V_{dil} \qquad (1\text{-}5)$$

$$(0{,}014\ 41_5\ \text{M}) \cdot (25{,}00\ \text{mL}) = [Ag^+]_{dil} \cdot (500{,}0\ \text{mL})$$

$$[Ag^+]_{dil} = \left(\frac{25{,}00\ \text{mL}}{500{,}0\ \text{mL}}\right)(0{,}014\ 41_5\ \text{M}) = 7{,}207_3 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

(b) Um mol de Cl^- requer um mol de Ag^+. O número de mols de Ag^+ necessários para atingir o ponto de equivalência é

$$\text{mols de } Ag^+ = (7{,}207_3 \times 10^{-4}\ \text{M})(0{,}037\ 38\ \text{L}) = 2{,}694_1 \times 10^{-5}\ \text{mol}$$

A concentração de Cl^- em 25,00 mL da amostra é, portanto,

mM significa "milimolar" = 10^{-3} M

$$[Cl^-] = \frac{2{,}694_1 \times 10^{-5}\ \text{mol}}{0{,}025\ 00\ \text{L}} = 1{,}078 \times 10^{-3}\ \text{M} = 1{,}078\ \text{mM}$$

Teste a Você Mesmo Suponha que 25,00 mL de $AgNO_3$ padrão foram diluídos a 250,0 mL (em vez de 500,0 mL). Uma alíquota de 10,00 mL de amostra contendo Cl^- requer 15,77 mL de solução de Ag^+ para titulação. Determine a $[Cl^-]$ na amostra. (**Resposta:** 2,273 mM)

As titulações de íons prata são agradáveis porque $AgNO_3$ é um padrão primário. Após secagem a 110°C por 1 hora para remover a umidade o sólido possui a composição exata $AgNO_3$. Os métodos para encontrar o ponto final nas titulações de prata são descritas na Seção 6-6. Os compostos e as soluções de prata devem ser armazenados no escuro para evitar a fotodecomposição, e nunca devem ser expostos diretamente à luz solar.

A solução de $AgNO_3$ é um antisséptico. Se você derramar solução de $AgNO_3$ sobre a pele ela se tornará preta por uns poucos dias até a pele afetada cair.

Fotodecomposição do $AgCl(s)$:

$$AgCl(s) \xrightarrow{\text{luz}} Ag(s) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g)$$

$Ag(s)$ finamente dividida proporciona uma coloração violeta claro ao sólido branco.

Estequiometria x:y

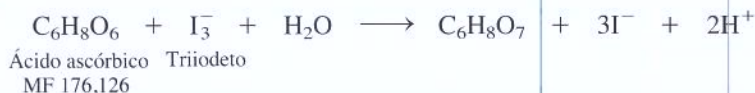
Na Reação 6-1 5 mols de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) reagem com 2 mols de permanganato (MnO_4^-). Se uma quantidade desconhecida de $H_2C_2O_4$ consumiu $2{,}345 \times 10^{-4}$ mol de MnO_4^-, esta deve ser

$$\text{mol de } H_2C_2O_4 = (\text{mol de } MnO_4^-)\left(\frac{5 \text{ mol de } H_2C_2O_4}{2 \text{ mol de } MnO_4^-}\right)$$

$$= (2{,}345 \times 10^{-4} \text{ mol de } MnO_4^-)\left(\frac{5 \text{ mol de } H_2C_2O_4}{2 \text{ mol de } MnO_4^-}\right) = 5{,}862 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Pergunte a Você Mesmo

6-B. A vitamina C (ácido ascórbico) dos alimentos pode ser medida pela titulação com I_3^-:

$$\underset{\substack{\text{Ácido ascórbico} \\ \text{MF 176,126}}}{C_6H_8O_6} + \underset{\text{Triiodeto}}{I_3^-} + H_2O \longrightarrow C_6H_8O_7 + 3I^- + 2H^+$$

O amido é utilizado como indicador na reação. O ponto final é marcado pelo aparecimento da coloração azul escura do complexo amido-iodo quando o I_3^- que não reagiu se encontra presente.

(a) Se 29,41 mL de solução de I_3^- são necessários para reagir com 0,197 0 g de ácido ascórbico puro, qual é a molaridade da solução de I_3^-?

(b) Uma pastilha de vitamina C contendo ácido ascórbico mais aglutinante inerte foi moída até virar pó, e 0,424 2 g foram titulados por 31,63 mL de I_3^-. Quantos mols de ácido ascórbico estão presentes em 0,424 2 g da amostra?

(c) Encontre a massa percentual do ácido ascórbico na pastilha.

6-3 A Química em um Tanque de Peixes

Os estudantes do Professor Kenneth Hughes, do Instituto de Tecnologia da Geórgia, EUA, estudam química analítica através da medição das mudanças químicas na água salgada do aquário do seu laboratório. Um dos compostos químicos medidos é o nitrito, NO_2^-, que é uma espécie-chave no ciclo natural do nitrogênio (Figura 6-2). O Boxe 6-1 mostra as concentrações da amônia (NH_3), nitrito e nitrato (NO_3^-) medidas no aquário. As concentrações são expressas em partes por milhão de nitrogênio, que significa microgramas (μg) de nitrogênio por grama de água do mar. Como 1 g de água ≈ 1 mL, podemos considerar 1 ppm como 1 μg/mL.

NH_3 (MF 17,031) contém 82,24 % em massa de N. Portanto, uma solução com 1,216 mg NH_3/L contém

$$\left(1{,}216 \frac{\text{mg de } NH_3}{\text{L}}\right)\left(0{,}822\,4 \frac{\text{mg de N}}{\text{mg de } NH_3}\right)$$
$$= 1{,}000 \text{ mg de N/L} = 1{,}000 \ \mu\text{g de N/mL}$$
$$= 1 \text{ ppm de N}$$

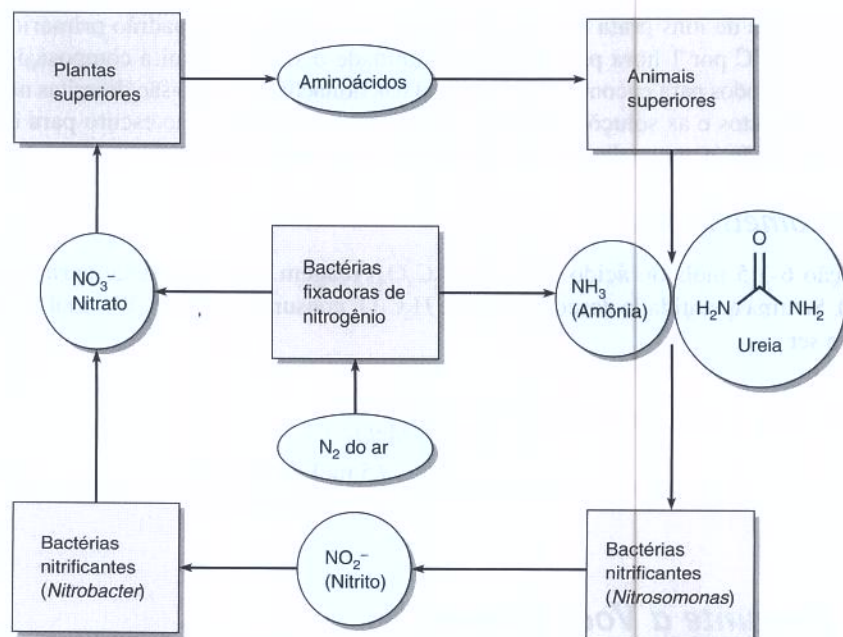
A medição do nitrito foi feita através do procedimento espectrofotométrico descrito na Seção 18-4. Como não existe nenhum padrão primário conveniente para o nitrito, uma titulação é utilizada para padronizar uma solução de $NaNO_2$ que irá servir como referência para o procedimento espectrofotométrico. Como sempre, a validade de qualquer procedimento analítico depende essencialmente do conhecimento da composição de um padrão primário, que neste caso é o oxalato de sódio.

Três soluções são necessárias para a medição do nitrito:

a. Prepare $NaNO_2$ ~0,018 M (MF 68,995) pela dissolução de 1,25 g de $NaNO_2$ em 1,00 L de água destilada. A padronização desta solução é descrita mais tarde.

b. Prepare $Na_2C_2O_4$ ~0,025 M (MF 134,00) pela dissolução de ~3,350 g de $Na_2C_2O_4$ no grau de padrão primário em H_2SO_4 1,0 M e dilua até 1,000 L com H_2SO_4 1,0 M. Não é neces-

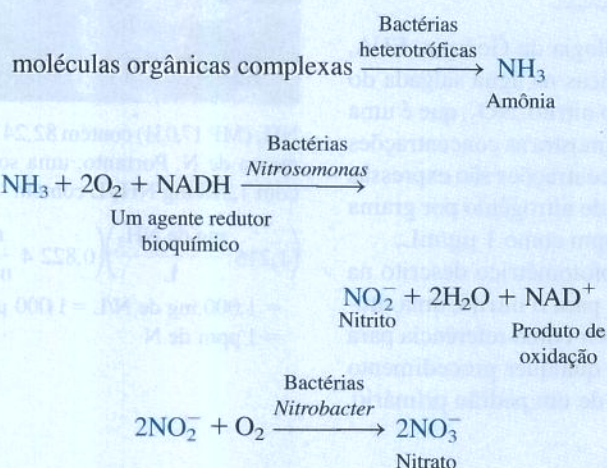
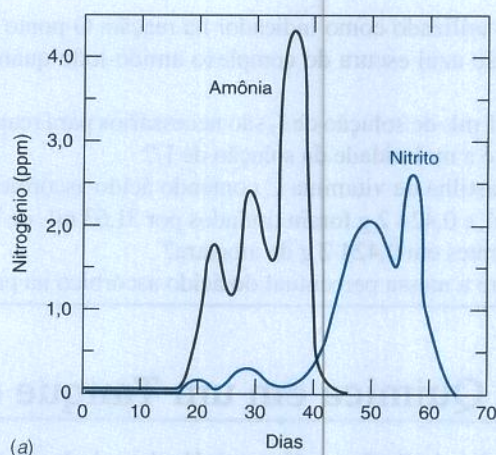
As concentrações de $NaNO_2$ e de $KMnO_4$ são apenas aproximadas. As soluções serão padronizadas em titulações subsequentes.

Figura 6-2 O nitrogênio é trocado entre diferentes formas de vida através do *ciclo do nitrogênio*. Somente uns poucos organismos, como as algas azuis-verdes, são capazes de utilizar o N_2 diretamente do ar. Nossa existência depende da saúde de todos os organismos do ciclo do nitrogênio.

Boxe 6-1 Estudando um Ecossistema Marinho

Um aquário de água salgada foi construído no Instituto de Tecnologia da Geórgia (*Georgia Tech*), EUA, para estudar a química de um ecossistema marinho. Quando peixes e comida foram introduzidos dentro do aquário as bactérias começaram a crescer e a metabolizar compostos orgânicos, produzindo amônia (NH_3). A amônia é tóxica para os animais marinhos quando o nível excede 1 ppm; mas, felizmente, ela é removida pelas bactérias *Nitrosomonas*, que oxidam NH_3 em nitrito (NO_2^-). Pobres de nós, NO_2^- também é tóxico em nível acima de 1 ppm, mas ele é posteriormente oxidado a nitrato (NO_3^-) pelas bactérias *Nitrobacter*. O processo natural de oxidação do NH_3 a NO_2^- e NO_3^- é chamado de *nitrificação*.

$$\text{moléculas orgânicas complexas} \xrightarrow{\text{Bactérias heterotróficas}} \underset{\text{Amônia}}{NH_3}$$

$$NH_3 + 2O_2 + \underset{\text{Um agente redutor bioquímico}}{NADH} \xrightarrow[\text{Nitrosomonas}]{\text{Bactérias}} \underset{\text{Nitrito}}{NO_2^-} + 2H_2O + \underset{\text{Produto de oxidação}}{NAD^+}$$

$$2NO_2^- + O_2 \xrightarrow[\text{Nitrobacter}]{\text{Bactérias}} \underset{\text{Nitrato}}{2NO_3^-}$$

Algumas ações das bactérias metabolizadoras do nitrogênio. As bactérias *heterotróficas* requerem moléculas orgânicas complexas oriundas da desagregação de outros organismos para sua alimentação. Em contraste, as bactérias *autotróficas* podem utilizar CO_2 como sua fonte de carbono para a biossíntese.

(*a*) As concentrações de NH_3 e NO_2^- na água salgada do aquário na Georgia Tech após a introdução de peixes e comida no tanque "estéril", começando no dia 0. As concentrações estão expressas em partes por milhão de nitrogênio (isto é, μg de N por mL de solução). [A partir de K. D. Hughes, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 883A.]

O painel *a* mostra as concentrações de NH_3 e NO_2^- observadas pelos estudantes na Georgia Tech. Cerca de 18 dias após a introdução dos peixes foram observados níveis significativos de NH_3. A primeira diminuição da concentração de NH_3 ocorreu após o período de 48 horas a partir do ponto onde nenhum alimento foi adicionado ao tanque. O terceiro pico na concentração de NH_3 surgiu quando mudanças no padrão de fluxo através do filtro do aquário expuseram uma nova superfície desprovida de bactérias que removem amônia. Quando a população de bactérias *Nitrosomonas* foi suficiente os níveis de NH_3 diminuíram, mas os de NO_2^- tornaram-se

sário pesar exatamente 3,350 g. O que é importante é que você saiba a massa exata para calcular a molaridade do reagente.

c. Prepare $KMnO_4$ ~0,010 M (MF 158,03) pela dissolução de 1,6 g de $KMnO_4$ em 1,00 L de água destilada. $KMnO_4$ não é puro o suficiente para ser um padrão primário. Além disso, traços de impurezas orgânicas na água destilada consomem uma parte do MnO_4^- recém-dissolvido para produzir $MnO_2(s)$. Portanto, dissolva o $KMnO_4$ em água destilada para produzir a concentração aproximada desejada e ferva a solução por uma hora para completar a reação entre o MnO_4^- e as impurezas orgânicas. Filtre a mistura através de um funil de vidro sinterizado (e não através de um papel de filtro, que é orgânico) para remover o $MnO_2(s)$, resfrie a solução e a padronize contra o padrão primário de $Na_2C_2O_4$:

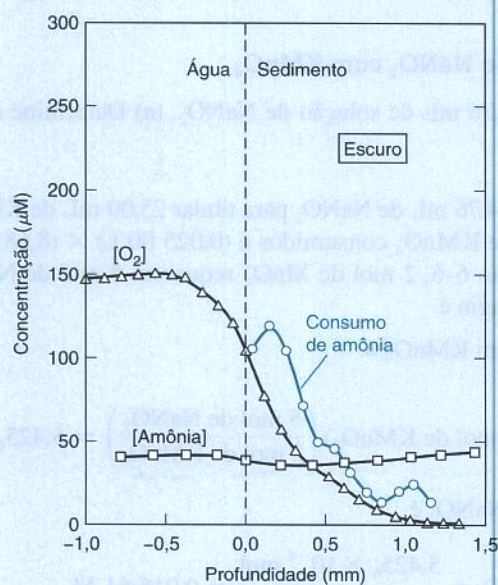
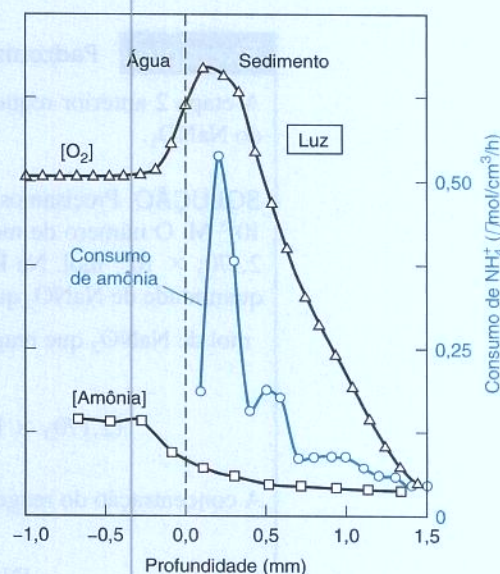
$$\underset{\text{Oxalato}}{5C_2O_4^{2-}} + \underset{\text{Permanganato}}{2MnO_4^-} + 16H^+ \longrightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O \qquad (6\text{-}5)$$

Para melhores resultados trate a solução de ácido oxálico a 25°C com 90% a 95% do volume esperado de $KMnO_4$. Então, aqueça a solução a 60°C e complete a titulação.

Exemplo **Padronização de $KMnO_4$ por uma Titulação Direta com Oxalato**

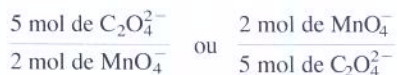
Uma solução-padrão de oxalato foi feita pela dissolução de 3,299 g de $Na_2C_2O_4$ em 1,000 L de H_2SO_4 1 M. Uma alíquota de 25,00 mL requer 28,39 mL de solução de $KMnO_4$ para ser

perigosamente altos. Após 60 dias a população das bactérias *Nitrobacter* foi grande o suficiente para converter a maior parte do NO_2^- em NO_3^-.

A nitrificação requer um agente oxidante para converter NH_3 em NO_2^-. Os painéis *b* e *c* mostram a relação entre fotossíntese e nitrificação no sedimento do rio Niida, no Japão. Na presença de luz a bactéria envolvida na fotossíntese gera O_2, que serve como agente oxidante. O consumo de amônia em 1 mm a partir do topo do sedimento dobra, aproximadamente, na presença de luz. A amônia e o oxigênio foram medidos com os microeletrodos descritos no Boxe 15-2 e na Seção 17-2.

As concentrações de O_2 e amônia e a taxa de consumo de amônia no sedimento do rio Niida, no Japão, no escuro (*b*) ou exposto à luz (*c*). A amônia foi medida na forma de (NH_4^+), que é a forma predominante em pH entre 7 e 8 no rio. [Dados de Y. Nakamura, H. Satoh, T. Kindaichi e S. Okabe, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 1532.]

titulada, e uma titulação em branco de 25 mL do H_2SO_4 1 M requer 0,03 mL de solução de $KMnO_4$. Encontre a molaridade do $KMnO_4$.

Você pode utilizar qualquer uma das proporções

$$\frac{5 \text{ mol de } C_2O_4^{2-}}{2 \text{ mol de } MnO_4^-} \quad \text{ou} \quad \frac{2 \text{ mol de } MnO_4^-}{5 \text{ mol de } C_2O_4^{2-}}$$

sempre que quiser, contanto que as unidades estejam de acordo.

SOLUÇÃO O número de moles de $Na_2C_2O_4$ dissolvido em 1 L é (3,299 g) / (134,00g/mol) = 0,024 61_9 mol. O $C_2O_4^{2-}$ em 25,00 mL é (0,024 61_9 M) × (0,025 00 L) = $6{,}154_9 \times 10^{-4}$ mol. A Reação 6-5 requer 2 mol de permanganato para 5 mol de oxalato. Portanto,

$$\text{mol de } MnO_4^- = (\text{mol de } C_2O_4^{2-}) \left(\frac{2 \text{ mol de } MnO_4^-}{5 \text{ mol de } C_2O_4^{2-}}\right)$$

$$= (6{,}154_9 \times 10^{-4} \text{ mol}) \left(\frac{2}{5}\right) = 2{,}461_9 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

O volume do ponto de equivalência do $KMnO_4$ é 28,39 – 0,03 = 28,36 mL. A concentração do titulante MnO_4^- é

$$[MnO_4^-] = \frac{2{,}461_9 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0{,}028\ 36 \text{ L}} = 8{,}681_0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Teste a Você Mesmo Uma alíquota de 25,00 mL da mesma solução-padrão de oxalato requer 22,05 mL de $KMnO_4$ para ser titulada e 0,05 mL de $KMnO_4$ para uma titulação em branco. Encontre a molaridade do $KMnO_4$. (**Resposta:** 0,011 19 M)

Aqui está o procedimento para a padronização da solução de $NaNO_2$ preparada na etapa (a):

1. Pipete 25,00 mL de $KMnO_4$ padrão para o interior de um erlenmeyer de 500 mL, adicione 300 mL de H_2SO_4 0,4 M e aqueça sobre uma placa de aquecimento.
2. Titule o $KMnO_4$ com a solução de $NaNO_2$ cuja concentração está para ser determinada. Adicione o titulante vagarosamente até que o permanganato esteja quase descolorido. Adicione titulante muito vagarosamente nas proximidades do ponto final, porque a reação é lenta. Melhores resultados são obtidos com a ponta da bureta imersa abaixo da superfície da solução de $KMnO_4$.

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O \qquad (6\text{-}6)$$

Exemplo Padronizando $NaNO_2$ com $KMnO_4$

A etapa 2 anterior requer 34,76 mL de solução de $NaNO_2$. **(a)** Determine a concentração do $NaNO_2$.

SOLUÇÃO Precisamos de 34,76 mL de $NaNO_2$ para titular 25,00 mL de $KMnO_4$ $8{,}681_0 \times 10^{-3}$ M. O número de mols de $KMnO_4$ consumidos é (0,025 00 L) × ($8{,}681_0 \times 10^{-3}$ M) = $2{,}170_3 \times 10^{-4}$ mol. Na Reação 6-6, 2 mol de MnO_4^- requerem 5 mol de NO_2^-, portanto a quantidade de $NaNO_2$ que reagiu é

mol de $NaNO_2$ que reage com $KMnO_4$ =

$$(2{,}170_3 \times 10^{-4} \text{ mol de } KMnO_4)\left(\frac{5 \text{ mol de } NaNO_2}{2 \text{ mol de } KMnO_4}\right) = 5{,}425_6 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

A concentração do reagente $NaNO_2$ é

$$[NaNO_2] = \frac{5{,}425_6 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0{,}034\ 76 \text{ L}} = 0{,}015\ 61 \text{ M}$$

Teste a Você Mesmo Se a [$KMnO_4$] for igual a $6{,}66 \times 10^{-3}$ M em vez de $8{,}681_0 \times 10^{-3}$ M, qual é a concentração de $NaNO_2$? (**Resposta:** 0,011 99 M)

Pergunte a Você Mesmo

6-C. **(a)** Uma solução-padrão de oxalato foi preparada dissolvendo-se 3,514 g de $Na_2C_2O_4$ em 1,000 L de H_2SO_4 1 M. Uma alíquota de 25,00 mL requer 24,44 mL de $KMnO_4$ para ser titulada, e uma titulação em branco precisou de 0,03 mL de $KMnO_4$. Encontre a molaridade do $KMnO_4$. **(b)** Para padronizar $NaNO_2$, 25,00 mL da solução de $KMnO_4$ da parte (a) deste problema exigiram 38,11 mL de $NaNO_2$. Encontre a molaridade do $NaNO_2$.

6-4 Produto de Solubilidade

O **produto de solubilidade**, K_{ps}, é a constante de equilíbrio para a reação no qual um *sal* sólido (um composto iônico) se dissolve liberando os seus íons constituintes em solução. Nesta constante de equilíbrio a concentração do sólido é omitida, pois ele está em seu estado-padrão. Utilizaremos o produto de solubilidade para discutir titulações de precipitação mais tarde, na Seção 6-5.

Calculando a Solubilidade de um Composto Iônico

Considere a dissolução do iodeto de chumbo(II) em água:

$$\underset{\text{Iodeto de chumbo(II)}}{PbI_2(s)} \rightleftharpoons \underset{\text{Chumbo(II)}}{Pb^{2+}} + \underset{\text{Iodeto}}{2I^-} \qquad K_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = 7{,}9 \times 10^{-9} \tag{6-7}$$

O sólido puro é omitido da constante de equilíbrio porque $PbI_2(s)$ está em seu estado-padrão.

para a qual o produto de solubilidade é apresentado no Apêndice A. Uma solução que contenha todo o sólido capaz de ser dissolvido é dita **saturada**. Qual é a concentração de Pb^{2+} em uma solução saturada de PbI_2?

A Reação 6-7 produz dois íons I^- para cada íon Pb^{2+}. Se a concentração de Pb^{2+} é x M, a concentração de I^- é $2x$ M. Podemos mostrar claramente a relação em uma pequena tabela de concentrações:

	$PbI_2(s)$	$\rightleftharpoons$	Pb^{2+}	+	$2I^-$
Concentração inicial	sólido		0		0
Concentração final	sólido		x		$2x$

Colocando essas concentrações dentro do produto de solubilidade temos

$$[Pb^{2+}][I^-]^2 = (x)(2x)^2 = 7{,}9 \times 10^{-9}$$
$$4x^3 = 7{,}9 \times 10^{-9}$$
$$x = \left(\frac{7{,}9 \times 10^{-9}}{4}\right)^{1/3} = 0{,}001\ 2_5\ \text{M}$$

Para achar a raiz cúbica de um número em uma calculadora eleve o número à potência 0,333 333 33... com o auxílio da tecla y^x.

A concentração do Pb^{2+} é 0,001 2_5 M e a concentração de I^- é $2x = (2)(0{,}001\ 2_5) = 0{,}002\ 5$ M.

O significado físico do produto de solubilidade é o seguinte: Se uma solução aquosa é deixada em contato com um excesso de PbI_2 o sólido irá se dissolver até que a condição $[Pb^{2+}][I^-]^2 = K_{ps}$ seja satisfeita. A partir desse momento mais nenhum sólido é dissolvido. A menos que o excesso de sólido permaneça em contato com a solução não há nenhuma garantia de que $[Pb^{2+}][I^-]^2 = K_{ps}$. Se Pb^{2+} e I^- são misturados (com contraíons apropriados) de modo que o produto $[Pb^{2+}][I^-]^2$ exceda o valor de K_{ps}, então $PbI_2(s)$ precipitará (Figura 6-3).

O produto de solubilidade não nos dá informações completas sobre a solubilidade dos compostos iônicos. A concentração das espécies *não dissociadas* pode ser significativa. Em uma solução saturada de sulfato de cálcio, por exemplo, cerca da metade do material dissolvido dissocia-se em Ca^{2+} e SO_4^{2-} e metade se dissolve como $CaSO_4(aq)$ não dissociado (um *par iônico* firmemente ligado). No caso do iodeto de chumbo(II), espécies tais como PbI^+, $PbI^2(aq)$ e PbI_3^- também contribuem para a solubilidade total.

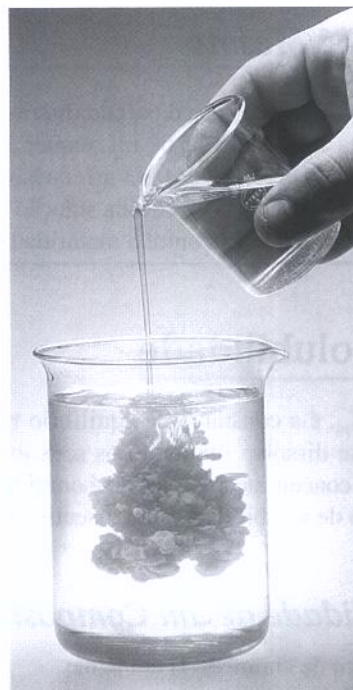



Figura 6-3 O sólido amarelo, iodeto de chumbo(II) (PbI_2), precipita quando uma solução incolor de nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$) é adicionada a uma solução incolor de iodeto de potássio (KI). [Foto de Chip Clark.]

O Efeito do Íon Comum

Considere o que acontece quando adicionamos uma segunda fonte de I^- à solução saturada de $PbI_2(s)$. Vamos adicionar NaI 0,030 M, que se dissocia completamente em Na^+ e I^-. Qual é a concentração de Pb^{2+} na solução?

	$PbI_2(s)$	$\rightleftharpoons$	Pb^{2+}	+	$2I^-$	(6-8)
Concentração inicial	sólido		0		0,030	
Concentração final	sólido		x		$2x + 0{,}030$	

A concentração inicial de I^- é a do NaI dissolvido. A concentração final de I^- tem contribuições do NaI e do PbI_2.

O produto de solubilidade é

$$[Pb^{2+}][I^-]^2 = (x)(2x + 0{,}030)^2 = K_{ps} = 7{,}9 \times 10^{-9} \quad (6\text{-}9)$$

Efeito do íon comum: um sal se torna menos solúvel em um meio se um dos íons provenientes de sua dissociação já estiver presente na solução.

Mas pense sobre a magnitude de x. Sem a adição de I^- encontramos $x = 0{,}001\ 2_5$ M. No presente caso antecipamos que x seria menor do que $0{,}001\ 2_5$ M por causa do princípio de Le Châtelier. A adição de I^- à Reação 6-8 desloca a reação na direção inversa. Na presença de I^- adicional existirá menos Pb^{2+} dissolvido. Essa aplicação do princípio de Le Châtelier é conhecida como **efeito do íon comum**. *A solubilidade de um sal diminui se um de seus íons constituintes já estiver presente na solução.*

Na Equação 6-9 suspeitamos que $2x$ pode ser muito menor do que 0,030. Como aproximação, ignoramos $2x$ em comparação com 0,030. A equação se simplifica para

É importante confirmar ao final dos cálculos se a aproximação $2x \ll 0{,}030$ é válida. O Boxe 6-2 discute aproximações.

$$(x)(0{,}030)^2 = K_{ps} = 7{,}9 \times 10^{-9}$$
$$x = 7{,}9 \times 10^{-9}/(0{,}030)^2 = 8{,}8 \times 10^{-6}$$

Como $2x = 1{,}8 \times 10^{-5} \ll 0{,}030$, a decisão de ignorar $2x$ para resolver o problema foi justificada. A resposta também ilustra o efeito de íon comum. Na ausência de adição de I^- a solubilidade do Pb^{2+} era 0,001 3 M. Na presença de I^- 0,030 M a $[Pb^{2+}]$ é reduzida para $8{,}8 \times 10^{-6}$ M.

Boxe 6-2 A Lógica das Aproximações

Muitos problemas são difíceis de resolver sem aproximações judiciosas. Por exemplo, antes de resolver a equação

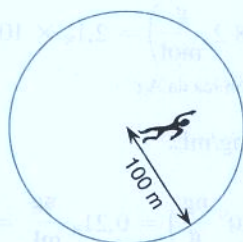
$$(x)(2x + 0{,}030)^2 = 7{,}9 \times 10^{-9}$$

desejamos e rezamos para que $2x << 0{,}030$ e assim, portanto, possamos resolver uma equação muito mais simples

$$(x)(0{,}030)^2 = 7{,}9 \times 10^{-9}$$

Mas, como podemos estar certos de que nossa solução se ajusta ao problema original?

Quando utilizamos uma aproximação assumimos que ela é verdadeira. *Se a suposição é verdadeira, ela não cria contradição. Se a suposição é falsa, ela conduz a uma contradição.* Você pode testar uma suposição utilizando-a e vendo depois se você está certo ou errado.

Você pode se opor a este raciocínio pensando "como pode ser testada a verdade de uma suposição utilizando a própria suposição"? Suponha que você deseja testar a afirmação "Gail pode nadar 100 m". Para ver se a afirmação é ou não verdadeira você pode assumir que ela é verdadeira. Se Gail pode nadar 100 m, então você pode mergulhá-la no meio de um lago com um raio de 100 m e esperar que ela nade até a margem. Se ela retornar viva à terra firme então sua suposição era correta, e nenhuma contradição é criada. Se ela não conseguir chegar à margem, então existe uma contradição. Sua suposição deve estar errada. Existem somente duas possibilidades: ou a suposição está correta e é correto utilizá-la, ou a suposição está errada e é errado utilizá-la. (Uma terceira possibilidade, neste caso, é que existem tubarões de água doce no lago.)

Lago da Gail

Exemplo 1. $(x)(2x + 0{,}030)^2 = 7{,}9 \times 10^{-9}$

$(x)(0{,}030)^2 = 7{,}9 \times 10^{-9}$

(assumindo que $2x << 0{,}030$)

$x = (7{,}9 \times 10^{-9})/(0{,}030)^2 = 8{,}8 \times 10^{-6}$

Sem contradição:

$2x = 1{,}76 \times 10^{-5} << 0{,}030$

A suposição é verdadeira.

Exemplo 2. $(x)(2x + 0{,}030)^2 = 7{,}9 \times 10^{-5}$

$(x)(0{,}030)^2 = 7{,}9 \times 10^{-5}$

(assumindo que $2x << 0{,}030$)

$x = (7{,}9 \times 10^{-5})/(0{,}030)^2 = 0{,}088$

Uma contradição:

$2x = 0{,}176 > 0{,}030$

A suposição é falsa.

No Exemplo 2 a suposição conduz a uma contradição, então a suposição não pode estar correta. Quando isso acontece você pode resolver a equação cúbica $(x)(2x + 0{,}030)^2 = 7{,}9 \times 10^{-5}$.

Uma maneira razoável de resolver esta equação é por tentativa e erro, como mostrado na tabela a seguir. Você pode criar esta tabela à mão ou, ainda mais facilmente, com uma planilha eletrônica. Na célula A1 entre com um palpite para o valor de x. Na célula A2 entre com a fórmula "=A1*(2*A1+0,030)^2". Quando você entrar na célula A1 com um palpite correto para o valor de x a célula A2 terá o valor $7{,}9 \times 10^{-5}$. O Problema 6-24 fornece uma maneira ainda melhor para resolver este problema com a ferramenta ATINGIR META do Excel.

Palpite	$x(2x + 0{,}030)^2$	O resultado é
$x = 0{,}01$	$2{,}5 \times 10^{-5}$	muito baixo
$x = 0{,}02$	$9{,}8 \times 10^{-5}$	muito alto
$x = 0{,}015$	$5{,}4 \times 10^{-5}$	muito baixo
$x = 0{,}018$	$7{,}84 \times 10^{-5}$	muito baixo
$x = 0{,}019$	$8{,}79 \times 10^{-5}$	muito alto
$x = 0{,}018\ 1$	$7{,}93 \times 10^{-5}$	muito alto
$x = 0{,}018\ 05$	$7{,}89 \times 10^{-5}$	muito baixo
$x = 0{,}018\ 06$	$7{,}90 \times 10^{-5}$	nada mal!

Qual é a concentração máxima de I^- em equilíbrio em uma solução na qual a $[Pb^{2+}]$ é de certo modo *fixa* em $1{,}0 \times 10^{-4}$ M? Nossa tabela de concentrações se parece agora com:

	$PbI_2(s)$	$\rightleftharpoons$	Pb^{2+}	+	$2I^-$
Concentração inicial	sólido		$1{,}0 \times 10^{-4}$		0
Concentração final	sólido		$1{,}0 \times 10^{-4}$		x

A $[Pb^{2+}]$ não é o x neste exemplo, então não há razão para considerar $[I^-] = 2x$. O problema é resolvido colocando cada uma das concentrações dentro do produto de solubilidade:

$$[Pb^{2+}][I^-]^2 = K_{ps}$$
$$(1,0 \times 10^{-4})(x)^2 = 7,9 \times 10^{-9}$$
$$x = [I^-] = 8,9 \times 10^{-3}\ M$$

Se I^- é adicionado acima da concentração $8,9 \times 10^{-3}$ M, então $PbI_2(s)$ precipitará.

Exemplo Utilizando o Produto de Solubilidade

O composto ferrocianeto de prata dissocia-se em Ag^+ e $Fe(CN)_6^{4-}$ em solução. Encontre a solubilidade do $Ag_4Fe(CN)_6$ em água expressa em **(a)** mols de $Ag_4Fe(CN)_6$ por litro e **(b)** ppb de Ag^+ (≈ ng de Ag^+/mL).

SOLUÇÃO **(a)** Começamos com a tabela de concentrações:

$$\underset{\substack{\text{Ferrocianeto de prata} \\ \text{MF 643,42}}}{Ag_4Fe(CN)_6(s)} \rightleftharpoons 4Ag^+ + \underset{\text{Ferrocianeto}}{Fe(CN)_6^{4-}}$$

Concentração inicial	sólido	0	0
Concentração final	sólido	$4x$	x

No cálculo da solubilidade do $Ag_4Fe(CN)_6$ desprezamos algumas espécies, tais como $AgFe(CN)_6^{3-}$, que podem ser significativas.

O produto de solubilidade do $Ag_4Fe(CN)_6$ no Apêndice A é $8,5 \times 10^{-45}$. Portanto,

$$[Ag^+]^4[Fe(CN)_6^{4-}] = (4x)^4(x) = 8,5 \times 10^{-45}$$
$$256x^5 = 8,5 \times 10^{-45}$$
$$x^5 = \frac{8,5 \times 10^{-45}}{256}$$
$$x = \left(\frac{8,5 \times 10^{-45}}{256}\right)^{1/5} = 5,0_6 \times 10^{-10}\ M$$

Existem $5,0_6 \times 10^{-10}$ mols de $Ag_4Fe(CN)_6$ dissolvidos por litro. A concentração de Ag^+ é $4x$ e a concentração de $Fe(CN)_6^{4-}$ é x.

(b) A concentração de Ag^+ é $4x = 4(5,0_6 \times 10^{-10}\ M) = 2,0_2 \times 10^{-9}$ M. Utilize a massa atômica da Ag para converter mol/L em g/L:

$$\left(2,0_2 \times 10^{-9}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)\underbrace{\left(107,868\ 2\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}_{\text{Massa atômica da Ag}} = 2,1_8 \times 10^{-7}\text{g/L}$$

Para encontrar ppb precisamos de unidades ng/mL:

$$\left(2,1_8 \times 10^{-7}\ \frac{\text{g}}{\text{L}}\right)\left(\frac{1\ \text{L}}{1\ 000\ \text{mL}}\right)\left(10^9\ \frac{\text{ng}}{\text{g}}\right) = 0,21_8\ \frac{\text{ng}}{\text{mL}} = 0,22\ \text{ppb}$$

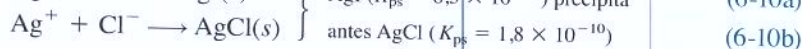
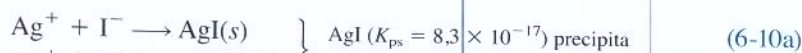
Teste a Você Mesmo Em uma temperatura diferente o K_{ps} para o $Ag_4Fe(CN)_6$ é duplicado de $8,5 \times 10^{-45}$ para 17×10^{-45}. Encontre a concentração de Ag^+, em ppb, de uma solução aquosa saturada de $Ag_4Fe(CN)_6$ na segunda temperatura. É o dobro daquele valor que acabamos de encontrar? (**Resposta:** 0,25 ppb, não é o dobro)

Pergunte a Você Mesmo

6-D. Qual é a concentração de Pb^{2+} **(a)** em uma solução saturada de $PbBr_2$ em água ou **(b)** em uma solução saturada de $PbBr_2$ na qual a $[Br^-]$ é de algum modo fixada em 0,10 M?

6-5 Titulação de uma Mistura

Quando o Ag^+ é adicionado a uma solução contendo Cl^- e I^- o AgI(*s*) menos solúvel precipita primeiro:

$$\left.\begin{array}{l} Ag^+ + I^- \longrightarrow AgI(s) \\ Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl(s) \end{array}\right\} \begin{array}{l} \text{AgI } (K_{ps} = 8{,}3 \times 10^{-17}) \text{ precipita} \\ \text{antes AgCl } (K_{ps} = 1{,}8 \times 10^{-10}) \end{array} \quad \begin{array}{r} (6\text{-}10a) \\ (6\text{-}10b) \end{array}$$

Como os dois produtos de solubilidade são suficientemente diferentes, a primeira precipitação estará próxima de se completar antes que a segunda comece.

A Figura 6-4 mostra como a reação é monitorada por um eletrodo de prata para encontrar ambos os pontos finais. Aprenderemos como este eletrodo responde à concentração do íon prata na Seção 15-1. A Figura 6-5 mostra as curvas experimentais para a titulação de I^- ou uma mistura de I^- mais Cl^- por Ag^+.

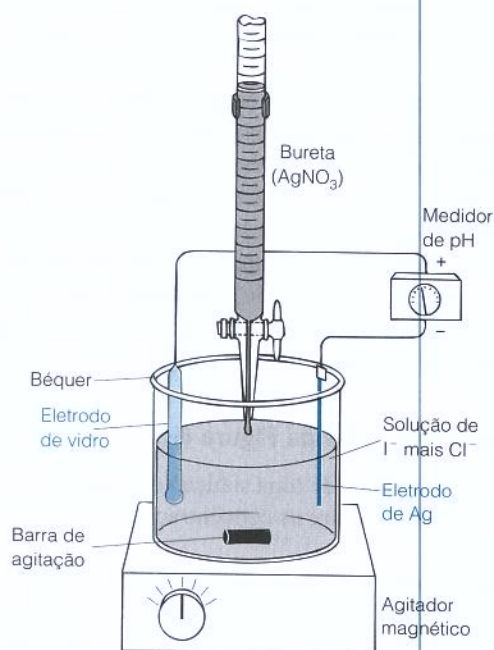



Figura 6-4 Aparelhagem para medir as curvas de titulação da Figura 6-5. O eletrodo de prata responde a mudanças na concentração de Ag^+, e o eletrodo de vidro fornece um potencial de referência constante neste experimento. A voltagem medida varia em aproximadamente 59 mV para cada fator de 10 na variação da $[Ag^+]$. Todas as soluções, incluindo o $AgNO_3$, são mantidas em pH = 2,0 pelo uso de um tampão de sulfato 0,010 M, preparado a partir de H_2SO_4 e KOH.

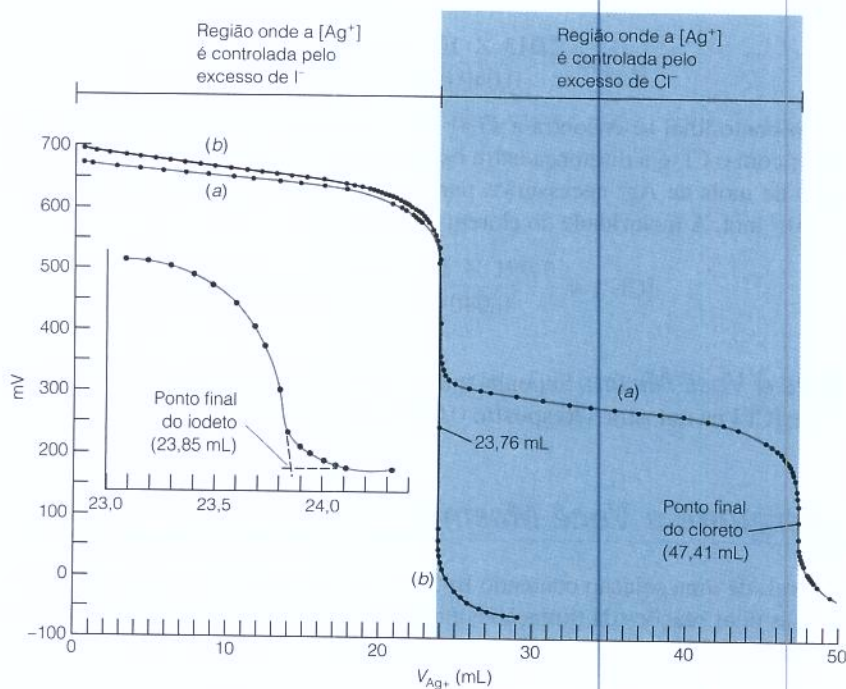



Figura 6-5 Curvas de titulação experimental. A ordenada (eixo *y*) é a diferença de potencial elétrico (em milivolts) entre os dois eletrodos na Figura 6-4. (*a*) Titulação de KI mais KCl com solução de $AgNO_3$ 0,084 5 M. Observa-se na figura uma vista expandida da região próxima ao primeiro ponto de equivalência. (*b*) Titulação de I^- com solução de Ag^+ 0,084 5 M.

Na titulação de I^- (curva *b* da Figura 6-5) a voltagem permanece quase constante próxima de 650 mV até o ponto de equivalência (23,76 mL), onde o I^- é esgotado. Nesse ponto ocorre um abrupto decréscimo no potencial do eletrodo. A razão para a mudança abrupta é que o eletrodo está respondendo à concentração de Ag^+ na solução. Antes do ponto de equivalência virtualmente todo o Ag^+ adicionado reage com I^- para precipitar AgI(*s*). A concentração de Ag^+ na solução é muito baixa e aproximadamente constante. Quando o I^- é consumido a concentração de Ag^+ subitamente aumenta porque o Ag^+ está sendo adicionado através da bureta e não é mais consumido pelo I^-. Esta mudança origina o abrupto decréscimo no potencial do eletrodo.

Na titulação $I^- + Cl^-$ (curva *a* na Figura 6-5) ocorrem duas mudanças abruptas no potencial de eletrodo. A primeira ocorre quando o I^- é esgotado e a segunda ocorre quando o Cl^- é esgotado. Antes do primeiro ponto de equivalência a concentração muito baixa de Ag^+ é governada pela solubilidade do AgI. Entre o primeiro e o segundo pontos de equivalência essencialmente todo I^- precipitou e Cl^- está em processo de ser consumido. A concentração do Ag^+ é ainda pequena, mas governada pela solubilidade do AgCl, que é maior do que a do AgI. Após o segundo ponto de equivalência a concentração do Ag^+ se eleva conforme Ag^+ é adicionado através da bureta. Portanto, observamos duas mudanças abruptas do potencial de eletrodo neste experimento.

O ponto final do I^- é dado pela interseção da curva muito inclinada com a curva aproximadamente horizontal mostrada a 23,85 mL no destaque da Figura 6-5. A razão para o uso da interseção é que a precipitação do I^- não está de todo completa quando o Cl^- começa a precipitar. Consequentemente, o final da parte muito inclinada (a interseção) é uma aproximação melhor para o ponto de equivalência do que o meio da seção muito inclinada. O ponto final do Cl^- é dado como o ponto médio da segunda região muito inclinada, em 47,41 mL. O número de mols de Cl^- na amostra corresponde ao número de mols de Ag^+ adicionados entre o primeiro e o segundo ponto final. Isto é, ele requer 23,85 mL de Ag^+ para precipitar o I^- e (47,41 – 23,85) = 23,56 mL de Ag^+ para precipitar o Cl^-.

Os elementos F, Cl, Br, I e At são chamados *halogênios*. Seus ânions são chamados *halogenetos* ou *haletos*.

Exemplo **Obtendo Resultados da Figura 6-5**

Na curva *a* da Figura 6-5, 40,00 mL de uma solução desconhecida contendo I^- e Cl^- foram titulados com Ag^+ 0,084 5 M. Encontre as concentrações de cada íon halogeneto.

SOLUÇÃO O destaque mostra o primeiro ponto final a 23,85 mL. A Reação 6-10a nos indica que 1 mol de I^- consome 1 mol de Ag^+. O número de mols de Ag^+ adicionado até este ponto é (0,084 5 M)(0,023 85 L) = $2{,}015 \times 10^{-3}$ mol. A molaridade do iodeto na amostra é, portanto,

$$[I^-] = \frac{2{,}015 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{0{,}040\ 00\ \text{L}} = 0{,}050\ 3_8\ \text{M}$$

O segundo ponto final se encontra a 47,41 mL. A quantidade do titulante Ag^+ necessário para reagir com o Cl^- é a diferença entre os dois pontos finais: (47,41 – 23,85) = 23,56 mL. O número de mols de Ag^+ necessários para reagir com Cl^- é (0,084 5 M)(0,023 56 L) = $1{,}991 \times 10^{-3}$ mol. A molaridade do cloreto na amostra é

$$[Cl^-] = \frac{1{,}991 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{0{,}040\ 00\ \text{L}} = 0{,}049\ 7_7\ \text{M}$$

Teste a Você Mesmo Suponha que os dois pontos finais eram a 24,85 e 47,41 mL. Ache $[I^-]$ e $[Cl^-]$ na amostra. (**Resposta:** $0{,}052\ 5_0$ M, $0{,}047\ 6_6$ M)

Pergunte a Você Mesmo

6-E. 25,00 mL de uma solução contendo Br^- e Cl^- foram titulados com $AgNO_3$ 0,033 33 M. **(a)** Escreva as duas reações da titulação e utilize os produtos de solubilidade para encontrar qual acontece primeiro.

(b) Em um experimento análogo ao das Figuras 6-4 e 6-5, o primeiro ponto final foi observado a 15,55 mL. Ache a concentração do primeiro halogeneto que precipita. É o Br^- ou o Cl^-?
(c) O segundo ponto final foi observado a 42,23 mL. Ache a concentração do outro halogeneto.

6-6 Titulações Envolvendo Íon Prata

Introduzimos agora dois métodos com indicadores largamente aplicados a titulações envolvendo Ag^+, que são chamados *titulações argentométricas*. Os métodos são

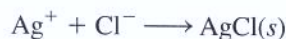
A palavra latina para prata é *argentum*, da qual o símbolo Ag é derivado.

1. **Titulação de Volhard:** formação de um complexo solúvel colorido no ponto final
2. **Titulação de Fajans:** adsorção de um indicador colorido ao precipitado no ponto final

Titulação de Volhard

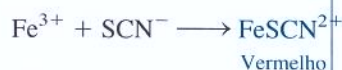
A titulação de Volhard é uma titulação de Ag^+ em uma solução de HNO_3 0,5 – 1,5 M. Para a determinação de Cl^- é necessária uma titulação de retorno. Primeiro o Cl^- é precipitado por uma quantidade conhecida e em excesso de uma solução-padrão de $AgNO_3$.

Como o método de Volhard é uma titulação de Ag^+, ele pode ser adaptado para a determinação de qualquer ânion que forme um sal de prata insolúvel.

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl(s)$$

O AgCl é isolado e o excesso de Ag^+ no filtrado é titulado com uma solução-padrão de KSCN na presença de Fe^{3+}:

$$Ag^+ + SCN^- \longrightarrow AgSCN(s)$$

Quando todo o Ag^+ tiver sido consumido, o SCN^- reage com o Fe^{3+} para formar um complexo vermelho:

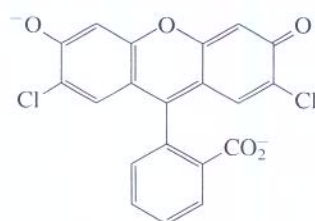
$$Fe^{3+} + SCN^- \longrightarrow \underset{\text{Vermelho}}{FeSCN^{2+}}$$

O aparecimento da cor vermelha indica o ponto final. Sabendo quanto de SCN^- foi necessário para a titulação de retorno, saberemos quanto de Ag^+ sobrou da reação com o Cl^-. Como a quantidade total de Ag^+ é conhecida, a quantidade consumida pelo Cl^- pode ser calculada.

Na análise de Cl^- pelo método de Volhard o ponto final irá desvanecer lentamente porque o AgCl é mais solúvel que o AgSCN. O AgCl se dissolve lentamente e é substituído pelo AgSCN. Para eliminar essa reação secundária devemos filtrar o AgCl e titular o Ag^+ no filtrado. O Br^- e o I^-, cujos sais de prata são *menos* solúveis que o AgSCN, podem ser titulados pelo método de Volhard sem o isolamento do precipitado de halogeneto de prata.

Titulação de Fajans

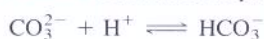
A titulação de Fajans utiliza um **indicador de adsorção**. Para vermos como esse processo ocorre devemos considerar a carga elétrica na superfície do precipitado. Quando o Ag^+ é adicionado ao Cl^- haverá um excesso de íons Cl^- em solução antes do ponto de equivalência. Alguns íons Cl^- são adsorvidos seletivamente na superfície do AgCl, conferindo uma carga negativa à superfície do cristal (Figura 6-6*a*). Após o ponto de equivalência há um excesso de Ag^+ na solução. A adsorção de cátions Ag^+ na superfície do AgCl cria cargas positivas sobre o precipitado (Figura 6-6*b*). A mudança abrupta da carga negativa para a carga positiva ocorre no ponto de equivalência.

Os indicadores de adsorção são normalmente corantes aniônicos (carregados negativamente), que são atraídos para as partículas do precipitado carregadas positivamente, produzidas logo após o ponto de equivalência. A adsorção do corante na superfície do precipitado sólido muda a cor do corante através de interações que não são bem compreendidas. A mudança de cor sinaliza o ponto final da titulação. Como o indicador reage com a superfície do precipitado, é desejável então que ele tenha a maior área superficial possível. Para conseguir a área

Figura 6-6 Os íons da solução são adsorvidos na superfície dos cristalitos em crescimento. (*a*) O crescimento do cristal na presença de excesso de ânions no retículo (ânions que pertencem ao cristal) terá uma fraca carga negativa porque os ânions são predominantemente adsorvidos. (*b*) O crescimento do cristal na presença de um excesso de cátions no retículo terá uma fraca carga positiva e poderá, portanto, adsorver o íon negativo do indicador. Ânions e cátions em solução que não pertencem ao retículo do cristal têm menos probabilidade de adsorção do que os íons pertencentes ao retículo.

Diclorofluoresceína

A notação para o desenho de compostos orgânicos é discutida no Boxe 7-1.

Desafio Considere o equilíbrio

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^-$$

Carbonato — Hidrogenocarbonato, também chamado de bicarbonato

Utilize o princípio de Le Châtelier para explicar por que os sais de carbonatos são solúveis em solução ácida (que contém uma alta concentração de H^+).

superficial máxima usamos condições que mantenham as partículas tão pequenas quanto possível, pois partículas pequenas possuem área superficial maior do que igual volume de partículas grandes. Uma baixa concentração de eletrólitos ajuda a prevenir a coagulação do precipitado e a manter o tamanho das partículas pequeno.

O indicador mais comumente utilizado para o AgCl é a diclorofluoresceína, que possui uma coloração amarela esverdeada em solução mas se torna rosa quando adsorvida sobre o AgCl (Demonstração 6-1). Para manter o indicador na sua forma aniônica não pode existir muito H^+ em solução. O corante eosina é útil na titulação de Br^-, I^- e SCN^-. Ele fornece uma visualização mais acentuada do ponto final do que a diclorofluoresceína e é mais sensível (isto é, menos halogeneto pode ser titulado). Ele não pode ser usado para o AgCl porque o ânion da eosina se liga mais fortemente ao AgCl do que o íon Cl^-. A eosina se liga aos cristalitos de AgCl antes que as partículas se tornem positivamente carregadas.

As aplicações das titulações por precipitação são apresentadas na Tabela 6-1. Enquanto o método de Volhard é específico para as titulações argentométricas, o método de Fajans possui uma aplicação mais ampla. Como a titulação de Volhard é realizada em solução ácida (normalmente HNO_3 0,2 M), ela evita certas interferências que afetam outras titulações. Sais de prata dos ânions CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ e AsO_4^{3-} são solúveis em soluções ácidas, portanto esses ânions não interferem na análise.

Demonstração 6-1 Titulação de Fajans

A titulação de Fajans do Cl^- com Ag^+ demonstra pontos finais do indicador em titulações por precipitação. Dissolvemos 0,5 g de NaCl mais 0,15 g de dextrina em 400 mL de água. A função da dextrina é retardar a coagulação do precipitado de AgCl. Adicionamos 1 mL da solução do indicador diclorofluoresceína contendo 1 mg/mL de diclorofluoresceína em etanol aquoso a 95% p/p ou 1 mg/mL do sal de sódio em água. Titulamos a solução de NaCl com uma solução contendo 2 g de $AgNO_3$ em 30 mL de água. São necessários cerca de 20 mL para atingir o ponto final.

A Prancha 1*a*, do Encarte em Cores, mostra a cor amarela do indicador na solução de NaCl antes da titulação. A Prancha 1*b* mostra a aparência branca leitosa da suspensão de AgCl durante a titulação, antes de se alcançar o ponto final. A suspensão rosa na Prancha 1*c* aparece no ponto final, quando o indicador aniônico se adsorve às partículas catiônicas do precipitado.

Tabela 6-1 Aplicações das titulações por precipitação

Espécies analisadas	Notas
	MÉTODO DE VOLHARD
Br^-, I^-, SCN^-, CNO^-, AsO_4^{3-}	Não é necessária a remoção do precipitado.
Cl^-, PO_4^{3-}, CN^-, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-}, S^{2-}, CrO_4^{2-}	Requer a remoção do precipitado.
	MÉTODO DE FAJANS
Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, $Fe(CN)_6^{4-}$	Titulação com Ag^+. Detecção com corantes, tais como fluoresceína, diclorofluoresceína, eosina, azul de bromofenol.
F^-	Titulação com $Th(NO_3)_4$ para produzir ThF_4. O ponto final é detectado com vermelho de alizarina S.
Zn^{2+}	Titulação com $K_4Fe(CN)_6$ para produzir $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Detecção do ponto final com difenilamina.
SO_4^{2-}	Titulação com $Ba(OH)_2$ em metanol aquoso a 50% em volume utilizando vermelho de alizarina S como indicador.
Hg_2^{2+}	Titulação com NaCl para produzir Hg_2Cl_2. O ponto final é detectado com azul de bromofenol.
PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$	Titulação com $Pb(CH_3CO_2)_2$ para dar $Pb_3(PO_4)_2$ ou PbC_2O_4. O ponto final é detectado com dibromofluoresceína (PO_4^{3-}) ou fluoresceína ($C_2O_4^{2-}$).

Pergunte a Você Mesmo

6-F. **(a)** Por que o precipitado de AgCl é retirado por filtração na titulação de Volhard do cloreto?
(b) Por que a carga superficial de um precipitado muda de sinal no ponto de equivalência?
(c) Na titulação de Fajans do Zn^{2+} na Tabela 6-1, você espera que a carga do precipitado seja positiva ou negativa após o ponto de equivalência?

Equações Importantes

Estequiometria — Para a reação $aA + bB \longrightarrow$ produtos, utilize a proporção $\left(\frac{a \text{ mol de A}}{b \text{ mol de B}}\right)$ para os cálculos estequiométricos.

Produto de solubilidade — $PbI_2(s) \overset{K_{ps}}{\rightleftharpoons} Pb^{2+} + 2I^-$ $\quad K_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]^2$

Efeito do íon comum: um sal é menos solúvel na presença de um de seus íons constituintes.

Termos Importantes

análise volumétrica
efeito do íon comum
erro de titulação
indicador
indicador de adsorção
padrão primário
padronização
ponto de equivalência
ponto final
produto de solubilidade
solução-padrão
solução saturada
titulação
titulação de Fajans
titulação de retorno
titulação de Volhard
titulação direta
titulação em branco
titulação gravimétrica
titulante

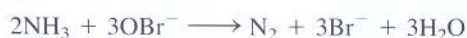
Problemas

6-1. Explique a diferença entre os termos *ponto final* e *ponto de equivalência*.

6-2. Para a Reação 6-1, quantos mililitros de uma solução de $KMnO_4$ 0,165 0 M são necessários para reagir com 108,0 mL de uma solução de ácido oxálico 0,165 0 M? Quantos mililitros da solução de ácido oxálico 0,165 0 M são necessários para reagir com 108,0 mL da solução de $KMnO_4$ 0,165 0 M?

6-3. Uma alíquota de 10,00 mL de uma solução desconhecida de ácido oxálico requer 15,44 mL de solução $KMnO_4$ 0,011 17 M para alcançar o ponto final púrpura. Uma titulação em branco de 10 mL de solução similar, não contendo ácido oxálico requereu 0,04 mL para apresentar uma coloração detectável. Encontre a concentração do ácido oxálico na solução desconhecida.

6-4. A amônia reage com o íon hipobromito, OBr^- de acordo com a reação

$$2NH_3 + 3OBr^- \longrightarrow N_2 + 3Br^- + 3H_2O$$

Qual é a concentração molar de OBr^-, se 1,00 mL da solução de OBr^- reage com 1,69 mg de NH_3 (MF 17,03)?

6-5. Quantos mililitros de uma solução de KI 0,100 M são necessários para reagir com 40,0 mL de uma solução de $Hg_2(NO_3)_2$ 0,040 0 M, se a reação é $Hg_2^{2+} + 2I^- \longrightarrow Hg_2I_2(s)$?

6-6. O Cl^- no plasma sanguíneo, no fluido cerebrospinal ou na urina pode ser medido pela titulação com íon mercúrico: $Hg^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow HgCl_2(aq)$. Quando a reação está completa, o excesso de Hg^{2+} reage com o indicador difenilcarbazona, que forma uma coloração azul-violeta.

(a) O nitrato mercúrico foi padronizado pela titulação de uma solução contendo 147,6 mg de NaCl (MF 58,44), que requereu 28,06 mL de solução de $Hg(NO_3)_2$. Ache a concentração molar do $Hg(NO_3)_2$.

(b) Quando a mesma solução de $Hg(NO_3)_2$ foi utilizada para titular 2,000 mL de urina, 28,83 mL foram necessários. Encontre a concentração de Cl^- (mg/mL) na urina.

6-7. *Titulação de Volhard*. 30,00 mL de uma solução desconhecida de I^- foram tratados com 50,00 mL de $AgNO_3$ 0,365 0 M. O precipitado AgI foi removido por filtração e o filtrado (mais Fe^{3+}) foi titulado com KSCN 0,287 0 M. Quando 37,60 mL foram adicionados, a solução tornou-se vermelha. Quantos miligramas de I^- estavam presentes na solução original?

6-8. Quantos miligramas de ácido oxálico diidratado, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (MF 126,07), reagirão com 1,00 mL de sulfato cérico, $Ce(SO_4)_2$, de concentração 0,027 3 M, se a reação é $H_2C_2O_4 + 2Ce^{4+} \longrightarrow 2CO_2 + 2Ce^{3+} + 2H^+$?

6-9. O óxido de arsênio(III) (As_2O_3) é disponível na forma pura e é um padrão primário útil (mas venenoso) para vários agentes oxidantes, tais como o MnO_4^-. O As_2O_3 é dissolvido em uma base e então titulado com MnO_4^- em solução ácida. Uma pequena quantidade de iodeto (I^-) ou iodato (IO_3^-) é usada para catalisar a reação entre o H_3AsO_3 e o MnO_4^-. As reações são

$$As_2O_3 + 4OH^- \rightleftharpoons 2HAsO_3^{2-} + H_2O$$

$$HAsO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_3AsO_3$$

$$5H_3AsO_3 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5H_3AsO_4 + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

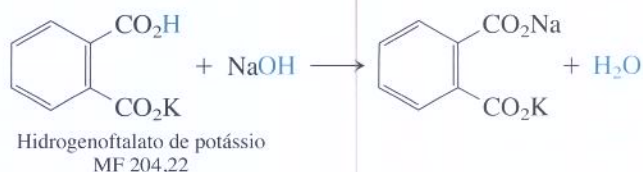
(a) Uma alíquota de 3,214 g de $KMnO_4$ (MF 158,03) foi dissolvida em 1,000 L de água, aquecida para promover quaisquer reações com as impurezas, resfriada e filtrada. Qual é a concentração molar teórica dessa solução se nenhum MnO_4^- foi consumido pelas impurezas?

(b) Que massa de As_2O_3 (MF 197,84) será necessária para reagir com 25,00 mL da solução de $KMnO_4$ do item **(a)**?

(c) Constatou-se que 0,146 8 g de As_2O_3 consomem 29,98 mL da solução de $KMnO_4$ para aparecer a pálida coloração do MnO_4^- que não reagiu. Em uma titulação em branco foi necessário 0,03 mL de MnO_4^- para produzir coloração suficiente para ser vista. Calcule a concentração molar da solução de $KMnO_4$.

6-10. *Titulação gravimétrica*. Uma solução de NaOH foi padronizada pela titulação de uma quantidade conhecida de padrão primário, hidrogenoftalato de potássio:

$$C_6H_4(CO_2H)(CO_2K) + NaOH \longrightarrow C_6H_4(CO_2Na)(CO_2K) + H_2O$$

Hidrogenoftalato de potássio
MF 204,22

O NaOH foi então utilizado para padronizar H_2SO_4:

$$H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

(a) A titulação de 0,824 g de hidrogenoftalato de potássio requereu 38,314 g de solução de NaOH para alcançar o ponto final, detectado pelo indicador fenolftaleína. Ache a concentração de NaOH expressa em mol de NaOH/kg de solução.

(b) Uma alíquota de 10,063 gramas de solução de H_2SO_4 requereu 57,911 g de solução de NaOH para atingir o ponto final indicado por fenolftaleína. Ache a concentração de H_2SO_4 em mol/kg de solução.

6-11. *Incerteza nos procedimentos volumétricos e gravimétricos*.

(a) O nitrato de prata, padrão primário para uma titulação gravimétrica de cloreto, foi preparado pela dissolução de 4,872 ± 0,003 g de $AgNO_3$ (MF 169,873 1) em 498,633 ± 0,003 g de água. Então, 26,207 ± 0,003 g de solução foram pesadas para titulação. Ache o número de mols de Ag^+ (e sua incerteza relativa) adicionados para a titulação. A incerteza relativa na massa fórmula é desprezível.

(b) Na titulação volumétrica, 4,872 ± 0,003 g de $AgNO_3$ foram dissolvidos em balão volumétrico de 500,00 ± 0,20 mL. Então, 25,00 ± 0,03 mL foram retirados para titulação. Encontre o número de mols de Ag^+ (e sua incerteza relativa) adicionados na titulação.

(c) Quão maior é a incerteza relativa na adição volumétrica do que na adição gravimétrica? Qual é a maior fonte de incerteza em cada método?

6-12. *Titulação de retorno*. $K_2S_2O_8$ (MF 270,32, 0,507 3 g) impuro foi analisado pelo tratamento com excesso de $Na_2C_2O_4$ padrão através da Reação 6-4. Após a reação com 50,00 mL de $Na_2C_2O_4$ 0,050 06 M, o excesso de oxalato requereu 16,52 mL de $KMnO_4$ 0,020 13 M na Reação 6-1. Encontre a massa percentual de $K_2S_2O_8$ no reagente impuro.

6-13. Uma amostra (50,00 mL) de solução de molibdato (MoO_4^{2-}) foi passada através de uma coluna contendo Zn(*s*) para converter

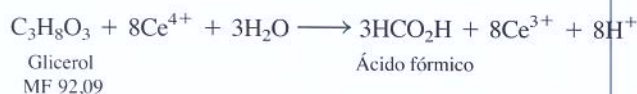
o molibdato em Mo^{3+}. Um mol de MoO_4^{2-} fornece um mol de Mo^{3+}. A amostra resultante requereu 22,11 mL de $KMnO_4$ 0,012 34 M para atingir o ponto final púrpura da reação

$$3MnO_4^- + 5Mo^{3+} + 4H^+ \longrightarrow 3Mn^{2+} + 5MoO_2^{2+} + 2H_2O$$

Uma titulação em branco requereu 0,07 mL. Ache a concentração molar do molibdato na amostra.

6-14. 25,00 mL de uma amostra de La^{3+} foram tratados com excesso de $Na_2C_2O_4$ para precipitar $La_2(C_2O_4)_3$, que foi lavado para remover o excesso de $C_2O_4^{2-}$ e, então, dissolvido em ácido. O oxalato de $La_2(C_2O_4)_3$ requereu 12,34 mL de $KMnO_4$ 0,004 321 M para alcançar o ponto final púrpura da Reação 6-1. Encontre a concentração molar do La^{3+} na amostra.

6-15. *Titulação de retorno.* Uma solução de glicerol pesando 153,2 mg foi tratada com 50,00 mL de Ce^{4+} 0,089 9 M em $HClO_4$ 4 M a 60°C por 15 minutos para converter glicerol em ácido fórmico:

$$\underset{\substack{\text{Glicerol}\\ \text{MF } 92,09}}{C_3H_8O_3} + 8Ce^{4+} + 3H_2O \longrightarrow \underset{\text{Ácido fórmico}}{3HCO_2H} + 8Ce^{3+} + 8H^+$$

O excesso de Ce^{4+} requereu 10,05 mL de Fe^{2+} 0,043 7 M em uma titulação de retorno através da reação $Ce^{4+} + Fe^{2+} \longrightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$. Ache a % p/p do glicerol na amostra.

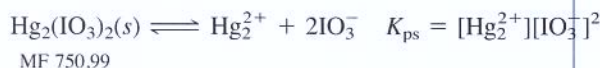
6-16. *Propagação da incerteza.* Considere a titulação de 50,00 (±0,05) mL de uma mistura de I^- e SCN^- com Ag^+ 0,068 3 (±0,000 1) M. A partir dos produtos de solubilidade do AgI e do AgSCN, decida qual precipitado é formado primeiro. O primeiro ponto de equivalência é observado a 12,6 (±0,4) mL e o segundo ocorre a 27,7 (±0,3) mL. Ache a concentração molar e a incerteza relativa na concentração molar do tiocianato na mistura original.

6-17. Calcule a solubilidade do CuBr (MF 143,45) em água expressa em **(a)** mols por litro e **(b)** gramas por 100 mL. (Esta questão presume que Cu^+ e Br^- são as únicas espécies solúveis significativas. $CuBr_2^-$ é desprezível, e supomos que o par iônico $CuBr(aq)$ também pode ser desprezado.)

6-18. Encontre a solubilidade do cromato de prata (MF 331,73) em água. Expresse sua resposta em **(a)** mols de cromato por litro e **(b)** ppm de Ag^+ (≈ μg de Ag^+/mL).

6-19. Ag^+ a 10 – 100 ppb (ng/mL) desinfeta piscinas de natação. Uma maneira de manter uma concentração apropriada de Ag^+ é adicionar um sal de prata pouco solúvel na piscina. Calcule a concentração de Ag^+ em ppb nas soluções saturadas de AgCl, AgBr e AgI.

6-20. Mercúrio(I) é um íon diatômico (Hg_2^{2+}, também chamado de íon mercuroso) com carga +2. O iodato de mercúrio(I) se dissocia em três íons:

$$\underset{\text{MF } 750,99}{Hg_2(IO_3)_2(s)} \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2IO_3^- \quad K_{ps} = [Hg_2^{2+}][IO_3^-]^2$$

Encontre as concentrações de Hg_2^{2+} e IO_3^- em **(a)** uma solução saturada de $Hg_2(IO_3)_2(s)$ e **(b)** uma solução de KIO_3 0,010 M saturada com $Hg_2(IO_3)_2(s)$.

6-21. Se uma solução contendo Cl^-, Br^-, I^- e CrO_4^{2-} 0,10 M é tratada com Ag^+, em que ordem irão os ânions precipitar?

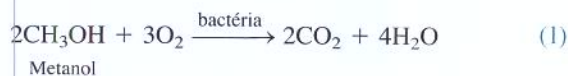
6-22. *Titulação de Volhard.* A concentração de Cl^- no "HCl concentrado", uma solução ~12 M, foi determinada como se segue:

1. Ag^+ padrão foi preparado pela mistura de 25,00 mL de $AgNO_3$ 0,102 6 M e 1 mL de solução indicadora de Fe^{3+} ($(NH_4)Fe(SO_4)_2$ 40% p/p em água com umas poucas gotas de HNO_3 6M). Para padronizar uma solução de tiocianato de potássio, KSCN é adicionado à solução padrão de Ag^+ a partir de uma bureta. O precipitado inicial é branco, e mais tarde é marrom-avermelhado. A cor desaparece após agitação. No ponto final uma gota de solução de KSCN produz uma coloração marrom-clara que não desaparece após agitação. Um volume de 24,22 mL foi necessário para alcançar o ponto final, e a correção do branco foi de 0,02 mL.

2. 10,00 mL de HCl concentrado foram diluídos com água a 1,000 L em um balão volumétrico. Então, 20,00 mL de HCl diluído foram misturados com 5 mL de HNO_3 6 M e 25,00 mL de $AgNO_3$ padrão 0,102 6 M. O AgCl foi filtrado, lavado com HNO_3 0,16 M e as águas de lavagem foram combinadas com o filtrado. O filtrado foi tratado com indicador Fe^{3+} e titulado com 2,43 mL de KSCN para atingir o ponto final marrom-claro. A correção do branco foi de 0,02 mL.

Encontre a concentração do KSCN na etapa 1 e a concentração do reagente "HCl concentrado" na etapa 2.

6-23. *A manutenção de um aquário de água salgada.* Um tanque do Aquário Estadual de Nova Jersey tem um volume de 2,9 milhões de litros. São usadas bactérias para remover o nitrato que, se não fosse retirado, aumentaria de concentração até níveis tóxicos. A água do aquário é primeiramente bombeada para um tanque de desaeração de 2 700 L, que contém a bactéria que consome O_2 na presença de metanol (também adicionado):

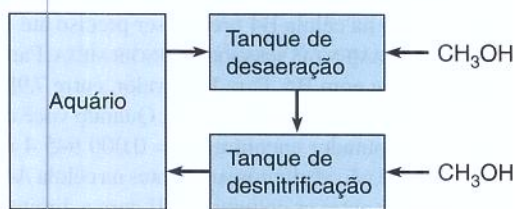
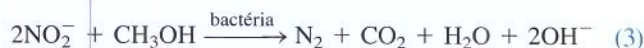
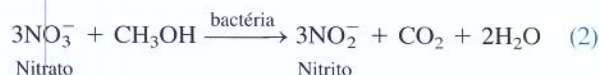
$$\underset{\text{Metanol}}{2CH_3OH} + 3O_2 \xrightarrow{\text{bactéria}} 2CO_2 + 4H_2O \qquad (1)$$

A água anóxica (desoxigenada) é transferida do tanque de desaeração para um reator de desnitrificação de 1500 L, que contém colônias da bactéria *Pseudomonas* em um meio poroso. O metanol é injetado continuamente e o nitrato é convertido em nitrito e, então, em nitrogênio:

$$\underset{\text{Nitrato}}{3NO_3^-} + CH_3OH \xrightarrow{\text{bactéria}} \underset{\text{Nitrito}}{3NO_2^-} + CO_2 + 2H_2O \qquad (2)$$

$$2NO_2^- + CH_3OH \xrightarrow{\text{bactéria}} N_2 + CO_2 + H_2O + 2OH^- \qquad (3)$$

Aquário

Tanque de desaeração ← CH_3OH

Tanque de desnitrificação ← CH_3OH

[O problema do aquário provém de G. Grguric, *J. Chem. Ed.* **2002**, *79*, 179.]

(a) A desaeração pode ser imaginada como uma lenta titulação de O_2 por CH_3OH, intermediada pela bactéria. A concentração de O_2 na água do mar, a 24°C, é 220 μM. Quantos litros de CH_3OH (MF 32,04, massa específica = 0,791 g/mL) são necessários na Reação 1 para 2,9 milhões de litros de água do aquário?

(b) Multiplique a Reação 2 por 2 e multiplique a reação 3 por 3 e, então, elas podem ser adicionadas e o NO_2^- se

cancelará. Escreva a reação global mostrando a reação de nitrato mais metanol dando nitrogênio. Quantos litros de CH_3OH são consumidos na reação global para 2,9 milhões de litros de água do aquário contendo uma concentração de nitrato igual a 8100 μM?

(c) Além do consumo de metanol para as Reações de 1 até 3, a bactéria requer um excesso de 30% de metanol para seu próprio crescimento. Qual é o volume total de metanol consumido para a desnitrificação de 2,9 milhões de litro de água do aquário, incluindo as Reações 1 – 3 mais 30% a mais de metanol para as bactérias?

6-24. *Resolvendo equações com a rotina* ATINGIR META *do Excel*. Suponha que saturamos uma solução de NaI 0,001 0 M com PbI_2. A partir dos produtos de solubilidade do PbI_2 encontramos a $[Pb^{2+}]$ como se segue:

$$[Pb^{2+}][I^-]^2 = (x)(2x + 0{,}001\ 0)^2 = K_{ps} = 7{,}9 \times 10^{-9}$$

(a) *Solução por tentativa e erro*. Seguindo o procedimento do fim do Boxe 6-2, resolva para x através de palpites para o valor que faz a expressão $(x)(2x + 0{,}001\ 0)^2$ se igualar a $7{,}9 \times 10^{-9}$. Escreva qualquer valor para x na célula A4. Na célula B4 entre com a fórmula "=A4*(2*A4+0,001 0)^2". Agora varie o valor de x na célula A4 até conseguir $7{,}9 \times 10^{-9}$ na célula B4.

	A	B
1	Adivinhar a Resposta	
2		
3	x	x(2x+0,0010)^2
4	0,01	4,41E-06

(b) *Usando a rotina* ATINGIR META *do Excel*. Selecione a mesma planilha eletrônica utilizada na parte **(a)** e dê como palpite o valor 0,01 na célula A4. Utilizaremos um procedimento embutido para variar A4 até que a célula B4 tenha o valor desejado. Queremos que a célula B4 contenha um número pequeno ($7{,}9 \times 10^{-9}$), de modo que precisamos estabelecer uma tolerância pequena para tal. No menu FERRAMENTAS selecione OPÇÕES em um PC ou PREFERÊNCIAS em um Mac. Clique na aba Cálculo e entre 1E-12 para N° máx. de alterações. Clique em OK. Acabamos de dizer ao computador que o valor que será encontrado na célula B4 precisa ser preciso até 10^{-12}. No menu FERRAMENTAS selecione ATINGIR META. Para Definir célula, entre com B4. Para Para valor, entre 7,9E-9. Para Alternando célula, entre com A4. Quando você clicar em OK o computador encontrará $x = 0{,}000\ 945\ 4$ na célula A4. Se você não vê dígitos suficientes na célula A4, arraste o separador entre as colunas A e B para a direita para expandir a célula. Você pode controlar o número de dígitos mostrados ao selecionar a célula A4 e escolher a opção CÉLULAS no menu FORMATAR. Selecione a aba Número e entre com o número de decimais que desejar.

	A	B
1	Utilização ATINGIR META do Excel	
2		
3	x	x(2x+0,0010)^2
4	0,01	4,41E-06

Antes de executar ATINGIR META

	A	B
1	Utilização ATINGIR META do Excel	
2		
3	x	x(2x+0,0010)^2
4	0,0009454	7,90E-09

Depois de executar ATINGIR META

Como Você Faria?

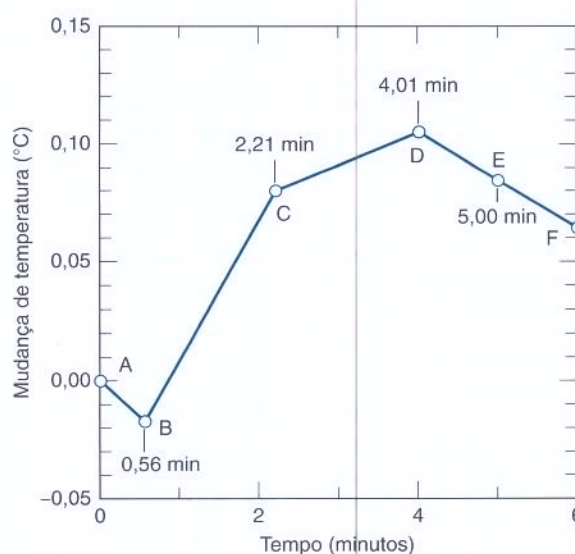
6-25. *Titulação termométrica*. Reações químicas liberam ou absorvem calor. Uma propriedade física que pode ser medida para determinar o ponto de equivalência em uma titulação é o aumento da temperatura. A figura no final do problema mostra a mudança da temperatura através de um resistor elétrico durante a titulação de uma mistura de bases "tris" e piridina com HCl:

$$\text{tris} + H^+ \longrightarrow \text{trisH}^+ \quad (1)$$

$$\text{piridina} + H^+ \longrightarrow \text{piridinaH}^+ \quad (2)$$

Antes da adição de H^+ a temperatura desceu do ponto A para o ponto B. Então, HCl 1,53 M foi adicionado com uma velocidade de 0,198 mL/minuto até 40 mL de solução entre os pontos B e E. A temperatura subiu rapidamente durante a Reação 1, entre os pontos B e C, e menos rapidamente durante a Reação 2 entre os pontos C e D. No ponto D a piridina foi esgotada e a temperatura da solução desceu prontamente à medida que mais HCl continuou sendo adicionado entre os pontos D e E. Após o ponto E o fluxo de HCl foi interrompido, mas a temperatura continuou a baixar.

(a) Quantos mmols de tris e quantos mmols de piridina estavam presentes?

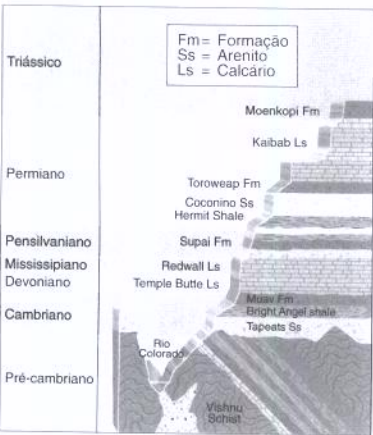
(b) A Reação 1 libera 47,5 kJ/mol. A Reação 2 absorve ou libera calor?

Titulação termométrica para o Problema 6-25.
[Dados de L. D. Hansen, D. Kenney, W. M. Litchman and E. A. Lewis, *J. Chem. Ed.* **1971**, *48*, 851.]

Notas e Referências

1. W. B. Guenther, "Supertitrations: High-Precision Methods," *J. Chem. Ed.* **1988**, *65*, 1097.

2. E. A. Butler and E. H. Swift, "Gravimetric Titrimetry: A Neglected Technique," *J. Chem. Ed.* **1972**, *49*, 425.

3. R. W. Ramette, "In Support of Weight Titrations," *J. Chem. Ed.* **2004**, *81*, 1715.

A Escala de Tempo Geológica e a Análise Gravimétrica

Camadas de rochas expostas no Grand Canyon pela ação erosiva do rio Colorado mostram uma janela histórica de bilhões de anos da Terra. [Esquerda: adaptado de F. Press, R. Siever, J. Grotzinger e T. H. Jordan, *Understanding Earth*, 4th ed. (New York: W. H. Freeman and Company, 2004). Direita: Carol Polich/ Lonely Planet Images.]

No século XIX os geólogos perceberam que com o passar do tempo novas camadas de rocha (*estratificadas*) se depositavam sobre as camadas mais antigas. Fósseis característicos de cada camada ajudaram os cientistas a identificar em todo o mundo a formação de estratos com uma mesma idade geológica. Entretanto, a idade real de cada camada permanecia desconhecida.

Em 1910, com 20 anos, Arthur Holmes, um estudante de geologia do Imperial College em Londres, usou o decaimento radioativo para determinar a idade dos minerais. Alguns físicos da época haviam descoberto que o elemento urânio decai com uma meia-vida de 4,5 bilhões de anos, e suspeitaram de que o produto final fosse Pb. Holmes supôs que quando um mineral contendo U cristalizava ele deveria estar relativamente livre de impurezas. Uma vez que o mineral se solidificava, o Pb começaria a se acumular. A razão Pb/U funciona então como um "relógio" da idade do mineral.

Holmes determinou o conteúdo de U através da velocidade de produção do gás radioativo Rn. Para determinar o teor de Pb ele *fundiu* cada amostra de mineral em bórax (Seção 2-10), dissolveu a massa fundida em ácido e quantitativamente precipitou quantidades de $PbSO_4$ da ordem de miligramas. A razão Pb/U = 0,045 g/g em 15 minerais de uma camada de rocha era aproximadamente constante, e isso foi consistente com a hipótese de que o Pb é o produto final do decaimento radioativo e que pouco Pb estava inicialmente presente quando o mineral cristalizou.

Antes de Holmes a estimativa mais amplamente aceita para a idade da Terra – devida a Lord e Kelvin – era de 100 milhões de anos. Holmes encontrou idades muito maiores, que são mostradas na tabela a seguir.

Idades geológicas deduzidas por Holmes em 1911

Período geológico	Pb/U (g/g)	Milhões de anos	Valor aceito hoje
Carbonífero	0,041	340	362–330
Devoniano	0,045	370	380–362
Siluriano	0,053	430	443–418
Pré-cambriano	0,125–0,20	1 025–1 640	900–2 500

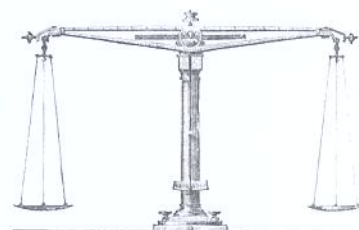
FONTE: C. Lewis, *The Dating Game* (Cambridge: Cambridge University Press, 2000); A. Holmes, *Proc. Royal Soc. London A* **1911**, *85*, 248.

CAPÍTULO 7

Análise Gravimétrica e por Combustão

Na **análise gravimétrica**, a massa de um determinado produto é usada para calcular a quantidade do analito (da espécie que está sendo analisada) presente na amostra original. No início do século XX, por meio de uma análise gravimétrica muito meticulosa, T. W. Richards e colaboradores determinaram, com uma precisão de seis algarismos significativos, as massas atômicas do Ag, Cl e N. Essa pesquisa, que mereceu um prêmio Nobel, permitiu a determinação precisa das massas atômicas de vários outros elementos. Na **análise por combustão** uma amostra é queimada na presença de excesso de oxigênio e os produtos são analisados. A combustão é usada rotineiramente na determinação de C, H, N, S e halogênios em compostos orgânicos.

A análise gravimétrica foi largamente substituída por métodos instrumentais de análise, que são mais rápidos e menos trabalhosos. Todavia, as determinações gravimétricas realizadas por um analista habilidoso permanecem sendo um dos métodos mais exatos disponíveis para a produção de padrões para a análise instrumental. Algumas análises gravimétricas são ainda apresentadas aos estudantes no início dos trabalhos em laboratório porque os procedimentos gravimétricos exigem técnicas apuradas de laboratório para produzir resultados exatos e precisos.

Os procedimentos gravimétricos foram a base das análises químicas de minerais e de materiais industriais nos séculos dezoito e dezenove, muito antes de os fundamentos químicos desses procedimentos serem compreendidos.

Balança do século dezenove reproduzida de *Fresenius' Quantitative Chemical Analysis*, 2ª ed. americana, 1881.

7-1 Exemplos de Análise Gravimétrica

Uma análise gravimétrica de importância industrial é o método de Rose Gottlieb para a determinação de gordura em alimentos. Inicialmente, uma amostra pesada é dissolvida em um meio apropriado de modo a solubilizar as proteínas. Adicionam-se então etanol e amônia para quebrar as gotas microscópicas de gordura, que são extraídas por um solvente orgânico. As proteínas e os carboidratos permanecem na fase aquosa. Após separar a fase orgânica da aquosa a primeira é evaporada até a secura a 102°C e o resíduo seco é pesado. O resíduo consiste nas gorduras presentes no alimento.

Um exemplo clássico de análise gravimétrica que você pode encontrar é a determinação de Cl^- por precipitação com Ag^+:

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl(s)$$

A massa de AgCl formada nos indica quantos mols de AgCl foram produzidos. Para cada mol de AgCl obtido deve haver 1 mol de Cl^- presente na solução desconhecida.

Exemplo **Um Cálculo Gravimétrico Simples**

10,00 mL de uma solução contendo Cl^- foram tratados com um excesso de $AgNO_3$, precipitando 0,436 8 g de AgCl (MF 143,321). Qual a molaridade do Cl^- presente na amostra desconhecida?

Tabela 7-1 Análises gravimétricas representativas

Espécie analisada	Forma precipitada	Forma pesada	Algumas espécies interferentes
K^+	$KB(C_6H_5)_4$	$KB(C_6H_5)_4$	NH_4^+, Ag^+, Hg^{2+}, Tl^+, Rb^+, Cs^+
Mg^{2+}	$Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$	$Mg_2P_2O_7$	Vários metais, exceto Na^+ e K^+
Ca^{2+}	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	$CaCO_3$ ou CaO	Vários metais, exceto Mg^{2+}, Na^+, K^+
Ba^{2+}	$BaSO_4$	$BaSO_4$	Na^+, K^+, Li^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, NO_3^-
Cr^{3+}	$PbCrO_4$	$PbCrO_4$	Ag^+, NH_4^+
Mn^{2+}	$Mn(NH_4)PO_4 \cdot H_2O$	$Mn_2P_2O_7$	Vários metais
Fe^{3+}	$Fe(HCO_2)_3$	Fe_2O_3	Vários metais
Co^{2+}	Co(1-nitroso-2-naftolato)$_2$	$CoSO_4$ (pela reação com H_2SO_4)	Fe^{3+}, Pd^{2+}, Zr^{4+}
Ni^{2+}	Ni(dimetilglioximato)$_2$	Mesma	Pd^{2+}, Pt^{2+}, Bi^{3+}, Au^{3+}
Cu^{2+}	CuSCN (após redução a Cu^+)	CuSCN	NH_4^+, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+
Zn^{2+}	$Zn(NH_4)PO_4 \cdot H_2O$	$Zn_2P_2O_7$	Vários metais
Al^{3+}	Al(8-hidroxiquinolato)$_3$	Mesma	Vários metais
Sn^{4+}	Sn(cupferron)$_4$	SnO_2	Cu^{2+}, Pb^{2+}, As(III)
Pb^{2+}	$PbSO_4$	$PbSO_4$	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, HCl, HNO_3
NH_4^+	$NH_4B(C_6H_5)_4$	$NH_4B(C_6H_5)_4$	K^+, Rb^+, Cs^+
Cl^-	AgCl	AgCl	Br^-, I^-, SCN^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CN^-
Br^-	AgBr	AgBr	Cl^-, I^-, SCN^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CN^-
I^-	AgI	AgI	Cl^-, Br^-, SCN^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CN^-
SCN^-	CuSCN	CuSCN	NH_4^+, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+
CN^-	AgCN	AgCN	Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$.
F^-	$(C_6H_5)_3SnF$	$(C_6H_5)_3SnF$	Vários metais (exceto os metais alcalinos), SiO_4^{4-}, CO_3^{2-}
ClO_4^-	$KClO_4$	$KClO_4$	
SO_4^{2-}	$BaSO_4$	$BaSO_4$	Na^+, K^+, Li^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, NO_3^-
PO_4^{3-}	$Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$	$Mg_2P_2O_7$	Vários metais, exceto Na^+, K^+
NO_3^-	Nitrato de nitron	Nitrato de nitron	ClO_4^-, I^-, SCN^-, CrO_4^{2-}, ClO_3^-, NO_2^-, Br^-, $C_2O_4^{2-}$

SOLUÇÃO Um precipitado pesando 0,436 8 g contém

$$\frac{0{,}436\ 8\ \cancel{\text{g AgCl}}}{143{,}321\ \cancel{\text{g AgCl}}/\text{mol AgCl}} = 3{,}048 \times 10^{-3}\ \text{mol AgCl}$$

Como 1 mol de AgCl contém 1 mol de Cl^-, existirão, na amostra desconhecida, $3{,}048 \times 10^{-3}$ mol de Cl^-. A molaridade do Cl^- na amostra desconhecida é, portanto,

$$[Cl^-] = \frac{3{,}048 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{0{,}010\ 00\ \text{L}} = 0{,}304\ 8\ \text{M}$$

Teste a Você Mesmo 25,00 mL de uma solução contendo NaCl e KCl foi tratada com excesso de $AgNO_3$, precipitando 0,436 8 g de AgCl. Qual a molaridade do Cl^-? (**Resposta:** 0,121 9 M)

Para aqueles que não estão familiarizados com o desenho de estruturas de compostos orgânicos, o Boxe 7-1 fornece uma visão geral.

A Tabela 7-1 apresenta algumas precipitações analíticas representativas. Pode ser necessária a remoção prévia das substâncias potencialmente interferentes apresentadas na tabela antes da análise. A Tabela 7-2 lista alguns **agentes precipitantes** (que causam a precipitação) orgânicos comuns.

Tabela 7-2 Agentes precipitantes orgânicos comuns

Nome	Estrutura	Íons precipitados
Dimetilglioxima	[estrutura] N—OH / N—OH	Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}
Cupferron	[estrutura] N=O, $O^-NH_4^+$	Fe^{3+}, VO_2^+, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Ga^{3+}, Sn^{4+}
8-Hidroxiquinolina (oxina)	[estrutura] N, OH	Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Ga^{3+}, Th^{4+}, Zr^{4+}, UO_2^{2+}, TiO^{2+}
1-Nitroso-2-naftol	[estrutura] N=O, OH	Co^{2+}, Fe^{3+}, Pd^{2+}, Zr^{4+}
Nitron	[estrutura] NC_6H_5, ^-N, N, N^+, C_6H_5, C_6H_5	NO_3^-, ClO_4^-, BF_4^-, WO_4^{2-}
Tetrafenilborato de sódio	$Na^+B(C_6H_5)_4^-$	K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+, íons amônio orgânicos
Cloreto de tetrafenilarsônio	$(C_6H_5)_4As^+Cl^-$	$Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, ReO_4^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, ClO_4^-, I_3^-

Pergunte a Você Mesmo

7-A. 50,00 mL de uma solução contendo NaBr foram tratados com excesso de $AgNO_3$ para precipitar 0,214 6 g de AgBr (MF 187,772).

(a) Quantos mols de AgBr foram isolados?

(b) Qual era a molaridade do NaBr na solução?

7-2 Precipitação

O produto ideal para uma análise gravimétrica deve ser insolúvel, facilmente filtrável e possuir uma composição fixa e conhecida. O precipitado deve ser estável quando você o aquece para remoção dos últimos traços de solvente. Embora poucas substâncias reúnam todos esses requisitos, técnicas descritas nesta seção podem auxiliar na otimização das propriedades dos precipitados.

As partículas do precipitado devem ser grandes o bastante para serem isoladas na filtração; elas não devem ser tão pequenas a ponto de entupir ou passar através do filtro. Cristais maiores têm áreas superficiais menores, o que dificulta a agregação de espécies estranhas ao precipitado. No outro extremo está o *coloide*, cujas partículas são tão pequenas (~1-500 nm) que elas passam pela maioria dos filtros (Figura 7-1 e Demonstração 7-1).

Crescimento de Cristais

A cristalização é um processo que ocorre em duas fases: a *nucleação* e o *crescimento da partícula*. Durante a **nucleação** as moléculas ou os íons na solução formam pequenos agregados capazes de crescer, formando partículas maiores. A nucleação tende a ocorrer em superfícies

Boxe 7-1 Representação de Estruturas Orgânicas

Químicos e bioquímicos empregam convenções simples para a representação de estruturas dos compostos de carbono com a finalidade de evitar que seja necessário desenhar todos os átomos. Subentende-se que cada vértice de uma estrutura represente um átomo de carbono, exceto se indicado de outro modo. Nas representações as ligações carbono-hidrogênio são normalmente omitidas. O carbono forma quatro ligações. Caso você veja um átomo de carbono com menos de quatro ligações subentende-se que as demais sejam com átomos de hidrogênio que não estão representados. Eis alguns exemplos.

Acetona ($H_3C-CO-CH_3$) ≡ Representação estrutural da acetona

Este vértice é um átomo de C que não está ligado a átomos de H (pois estão representadas quatro ligações nesse carbono, e esse elemento forma apenas quatro ligações).

Este símbolo significa "é definido como"

Este vértice é um átomo de C contendo três átomos de H ligados (somente há uma ligação C–C, e o C tem que fazer quatro ligações).

Um traço cheio é uma ligação situada na região à frente da página

Este vértice é um átomo de C contendo três átomos de H ligados (somente há uma ligação C–C, e o C tem que fazer quatro ligações).

Este vértice é um átomo de C contendo dois átomos de H ligados (há duas ligações C–C, e o C deve fazer quatro ligações).

Hexano

Representação da estrutura orgânica para o hexano.

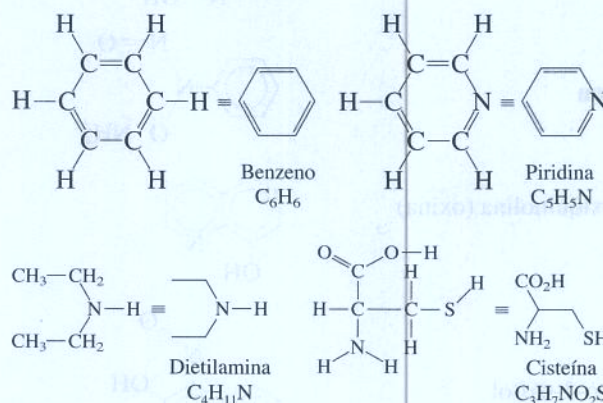
Um traço hachurado é uma ligação situada na região atrás da página.

Átomos que não sejam de carbono ou de hidrogênio são sempre mostrados. Os átomos de hidrogênio ligados a átomos que não os de carbono são sempre mostrados. O oxigênio e o enxofre normalmente formam duas ligações. O nitrogênio forma três ligações, caso não haja carga, e quatro ligações se for um cátion. Eis alguns exemplos:

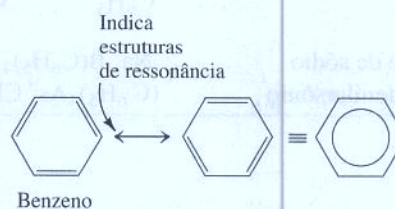
Benzeno C_6H_6

Piridina C_5H_5N

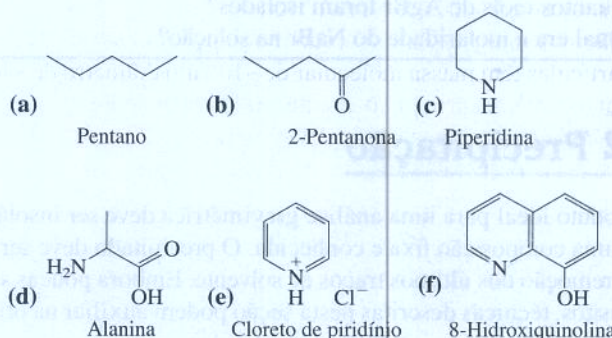
Dietilamina $C_4H_{11}N$

Cisteína $C_3H_7NO_2S$

Devido à equivalência das duas estruturas de ressonância do anel benzênico, a alternância entre as ligações simples e duplas é frequentemente substituída por um círculo:

Indica estruturas de ressonância

Benzeno

Exercício. Escreva a fórmula química (como C_4H_8O) para cada estrutura vista a seguir.

(a) Pentano (b) 2-Pentanona (c) Piperidina

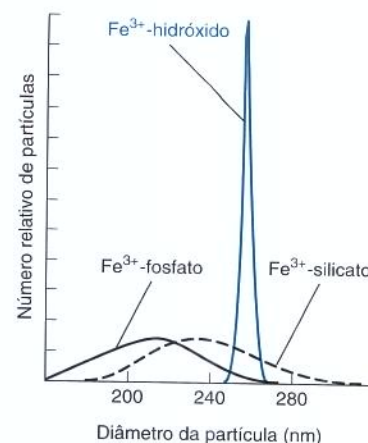
(d) Alanina (e) Cloreto de piridínio (f) 8-Hidroxiquinolina

Respostas: (a) C_5H_{12}; (b) $C_5H_{10}O$; (c) $C_5H_{11}N$; (d) $C_3H_7NO_2$; (e) C_5H_6NCl; (f) C_9H_7NO

preexistentes que atraem e agregam solutos. As partículas de impurezas insolúveis em um líquido ou as rugosidades em uma superfície de vidro são potencialmente capazes de iniciar uma nucleação. No **crescimento da partícula,** moléculas ou íons do soluto se agregam ao núcleo de cristalização de modo a formar um cristal.

Quando uma solução contém mais soluto que o que deve estar presente no equilíbrio dizemos que a solução está **supersaturada**. Em uma solução muito supersaturada a nucleação

Figura 7-1 Distribuição do tamanho de partículas de coloides formados quando $FeSO_4$ foi oxidado a Fe^{3+} em OH^- 10^{-4} M na presença de fosfato, PO_4^{3-}, silicato, SiO_4^{4-} ou sem ânions adicionados. [De M. L. Magnuson, D. A. Lytle, C. M. Frietch e C. A. Kelty, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 4815.]

ocorre mais rapidamente que o crescimento das partículas, o que leva à geração de minúsculas partículas. Em uma solução menos concentrada a nucleação é mais lenta e o núcleo formado tem chances maiores de crescer, obtendo-se partículas maiores, mais adequadas. As técnicas que promovem o crescimento das partículas incluem

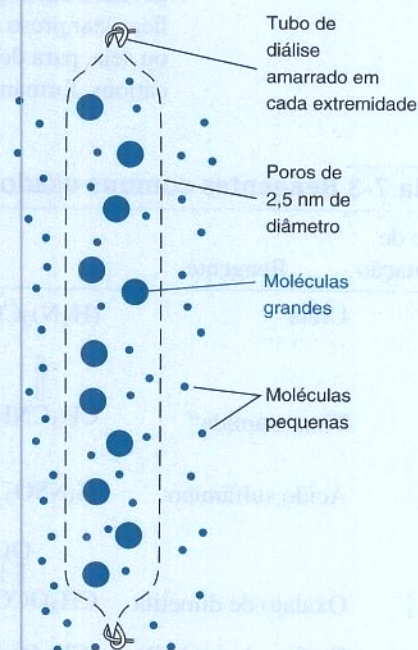
1. Elevação da temperatura para aumentar a solubilidade e, consequentemente, diminuir a supersaturação
2. Adição lenta do agente precipitante, com agitação intensa da mistura, para evitar uma condição local de muita supersaturação onde o fluxo do agente precipitante entra primeiro que o analito
3. Manutenção de um volume de solução suficientemente grande, de modo que as concentrações de analito e de agente precipitante sejam baixas

Demonstração 7-1 Coloides e Diálise

Coloides são partículas com diâmetros na faixa aproximada de 1 a 500 nm. Eles são maiores que as moléculas, mas são muito pequenos para precipitarem. Eles permanecem em solução indefinidamente devido ao movimento browniano (movimento aleatório) das moléculas do solvente.

Para preparar um coloide aquecemos um béquer contendo 200 mL de água destilada, entre 70° e 90°C, e preparamos um outro béquer idêntico com a mesma quantidade de água à temperatura ambiente. Adicionamos 1 mL de solução de $FeCl_3$ 1 M a cada béquer e agitamos. A solução aquecida torna-se marrom-avermelhada em poucos segundos, enquanto a solução fria permanece amarela (Prancha 2*a*, no Encarte em Cores). A cor amarela é característica de compostos de Fe^{3+} de baixa massa molecular. A cor vermelha resulta de agregados coloidais de íons Fe^{3+}, que são mantidos juntos pela ação dos íons hidróxido, óxido e alguns íons cloreto. Essas partículas têm massa molecular de $\sim 10^5$, um diâmetro de ~ 10 nm e contêm, aproximadamente, 10^3 átomos de Fe.

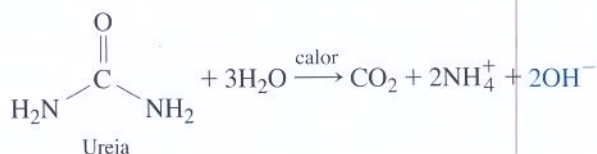
Podemos demonstrar o tamanho das partículas coloidais por meio de uma experiência chamada **diálise**, onde duas soluções estão separadas por uma *membrana semipermeável*. Essa membrana contém poros através dos quais moléculas pequenas se difundem, mas as moléculas grandes e os coloides não conseguem se difundir. Tubos de diálise feitos de celulose (como as da referência nº 3787 do catálogo de A. H. Thomas Co.) têm poros na faixa 1-5 nm.

Colocamos uma certa quantidade da dispersão coloidal marrom-avermelhada de Fe dentro de um tubo de diálise, com uma de suas pontas amarrada. A seguir, amarramos a outra ponta e colocamos o tubo dentro de um frasco de água destilada. Observamos que a cor permanece apenas dentro do tubo, mesmo após vários dias (Pranchas 2*b* e 2*c*). Para comparação deixamos um tubo idêntico, contendo uma solução azul-escuro de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 1 M, em um outro frasco com água. O íon Cu^{2+} se difunde para fora do tubo, e a solução no frasco passará a ter uma cor azul-clara uniforme em 24 h. No lugar do Cu^{2+} podemos usar a tartrazina, um corante amarelo usado em alimentos. Se a diálise for feita em água quente, o processo ocorre em um tempo suficientemente curto, de modo a ser demonstrado em aula.

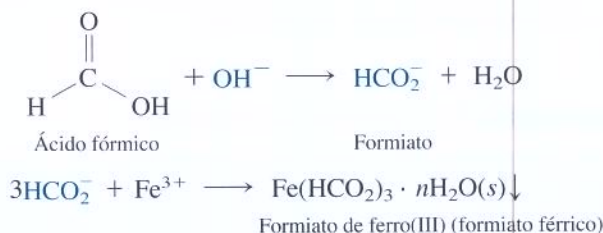
A diálise é usada no tratamento de pacientes que sofrem de disfunção renal. O sangue passa por uma membrana de diálise que apresenta uma área superficial muito grande. As moléculas pequenas provenientes dos rejeitos metabólicos se difundem pela membrana e são diluídas dentro de um grande volume de líquido, que é descartado. As proteínas, que são necessariamente uma parte do plasma sanguíneo, são muito grandes para atravessarem a membrana e permanecem retidas no sangue.

Moléculas grandes permanecem retidas no interior de um tubo de diálise, enquanto as moléculas pequenas se difundem, em ambas as direções, através da membrana.

Precipitação Homogênea

Na **precipitação homogênea** o agente precipitante é gerado lentamente por uma reação química. Isso é benéfico porque quando a precipitação é lenta o crescimento da partícula se sobrepõe à nucleação, produzindo partículas maiores e mais puras que são mais facilmente filtradas. Quando a precipitação é rápida a nucleação tende a prevalecer sobre a cristalização, e as partículas resultantes são menores e mais difíceis de serem filtradas. Um exemplo de precipitação homogênea é a formação lenta de formiato de Fe(III) pela decomposição inicial da ureia em água fervente produzindo, aos poucos, íons OH^-:

$$\underset{\text{Ureia}}{H_2N{-}C({=}O){-}NH_2} + 3H_2O \xrightarrow{\text{calor}} CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$$

O OH^- reage com o ácido fórmico produzindo formiato, que precipita Fe(III):

$$\underset{\text{Ácido fórmico}}{H{-}C({=}O){-}OH} + OH^- \longrightarrow \underset{\text{Formiato}}{HCO_2^-} + H_2O$$

$$3HCO_2^- + Fe^{3+} \longrightarrow \underset{\text{Formiato de ferro(III) (formiato férrico)}}{Fe(HCO_2)_3 \cdot nH_2O(s)\downarrow}$$

A Tabela 7.3 lista vários reagentes comumente utilizados em precipitações homogêneas.

Precipitação na Presença de um Eletrólito

Um *eletrólito* é um composto que se dissocia em íons quando é dissolvido. Dizemos que um eletrólito se ioniza quando ele se dissolve.

Compostos iônicos são precipitados, geralmente, na presença de um *eletrólito* que foi adicionado. Para compreendermos o motivo temos que discutir como minúsculos cristalitos *coagulam* (se agregam), formando cristais maiores. Vejamos o caso do AgCl, que é normalmente formado em HNO_3 0,1 M.

A Figura 7-2 mostra uma partícula coloidal de AgCl crescendo em uma solução contendo excesso dos íons Ag^+, H^+ e NO_3^-. A superfície da partícula tem um excesso de carga positiva devido à **adsorção** preferencial de íons prata em relação aos íons cloreto. (Ser adsorvido significa estar preso à superfície. A **absorção**, por sua vez, envolve a passagem além da superfície, ou seja, para dentro do material.) A superfície carregada positivamente atrai ânions e repele cátions, formando uma *atmosfera iônica* que envolve a partícula.

Tabela 7-3 Reagentes comuns usados em precipitações homogêneas

Agente de precipitação	Reagente	Reação	Alguns elementos precipitados
OH^-	Ureia	$(H_2N)_2CO + 3H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$	Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn
S^{2-}	Tioacetamida[a]	$CH_3C({=}S)NH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3C({=}O)NH_2 + H_2S$	Sb, Mo, Cu, Cd
SO_4^{2-}	Ácido sulfâmico	$H_3\overset{+}{N}SO_3^- + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + SO_4^{2-} + H^+$	Ba, Ca, Sr, Pb
$C_2O_4^{2-}$	Oxalato de dimetila	$CH_3OC({=}O)C({=}O)OCH_3 + 2H_2O \longrightarrow 2CH_3OH + C_2O_4^{2-} + 2H^+$	Ca, Mg, Zn
PO_4^{3-}	Fosfato de trimetila	$(CH_3O)_3P{=}O + 3H_2O \longrightarrow 3CH_3OH + PO_4^{3-} + 3H^+$	Zr, Hf

a. O sulfeto de hidrogênio é volátil e tóxico; ele deve ser manuseado somente em uma capela bem ventilada. A tioacetamida é uma substância carcinogênica, que deve ser manuseada com luvas. Se a tioacetamida entrar em contato com a pele lave-a imediatamente com bastante água. O excesso do reagente pode ser destruído, antes de ser descartado, pelo aquecimento a 50°C com 5 mols de NaOCl por mol de tioacetamida.

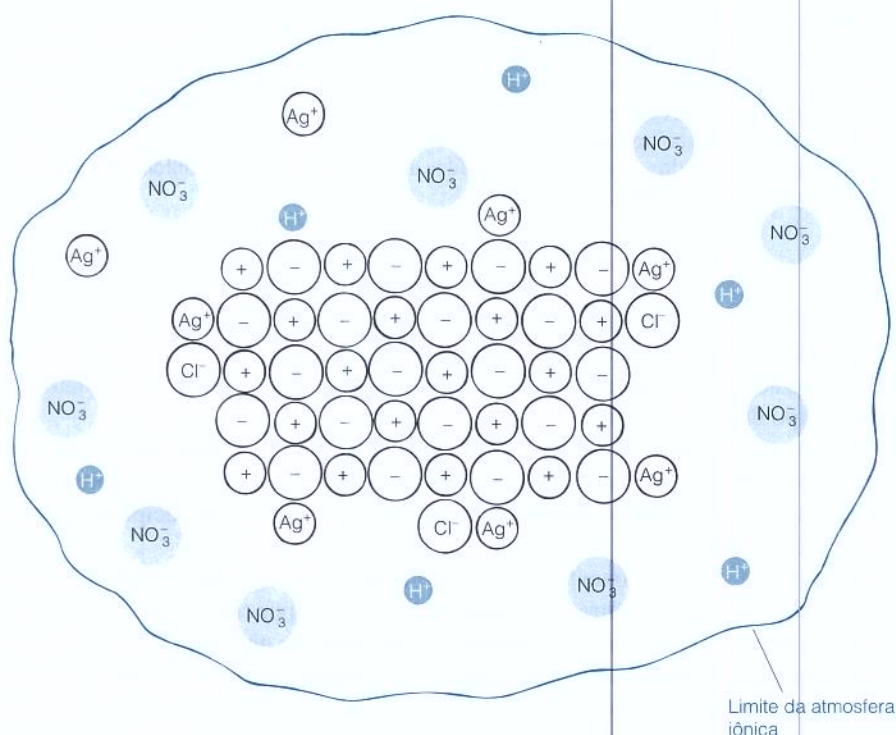



Figura 7-2 Partícula coloidal de AgCl crescendo em uma solução contendo excesso de Ag^+, H^+ e NO_3^-. A partícula tem carga global positiva devido aos íons Ag^+ adsorvidos. A região da solução que envolve a partícula é chamada de *atmosfera iônica*. Ela tem uma carga líquida negativa, pois a partícula atrai ânions e repele cátions.

Embora seja normal encontrarmos um excesso de íons comuns adsorvidos na superfície de um cristal, também é possível encontrarmos outros íons que se encontram seletivamente adsorvidos. Na presença de íons citrato e sulfato há mais citrato do que sulfato adsorvido sobre uma partícula de $BaSO_4(s)$.

As partículas coloidais têm que colidir entre si para coalescer. Entretanto, as suas atmosferas iônicas carregadas negativamente se repelem entre si. As partículas, portanto, têm que ter energia cinética suficiente para vencer a repulsão eletrostática antes que possam coalescer. O aquecimento promove a coalescência por meio do aumento da energia cinética das partículas.

O aumento da concentração do eletrólito (HNO_3 para o AgCl) diminui o volume da atmosfera iônica e permite que as partículas se aproximem mais antes que a repulsão eletrostática se torne significativa. Por esse motivo a maioria das precipitações gravimétricas é feita na presença de um eletrólito.

Digestão

Chama-se **digestão** o processo no qual o precipitado permanece em contato com a *água-mãe* por um período de tempo, normalmente sob aquecimento. A digestão promove uma lenta recristalização do precipitado. O tamanho de partícula aumenta e as impurezas tendem a ser removidas do cristal.

A solução a partir da qual uma substância cristaliza é chamada de *água-mãe*.

Pureza

As impurezas *adsorvidas* estão ligadas à superfície de um cristal. As impurezas *absorvidas* (que estão dentro do cristal) são classificadas como *inclusões* ou *oclusões*. Inclusões são impurezas iônicas que ocupam aleatoriamente sítios no retículo cristalino, ocupados normalmente pelos íons pertencentes ao cristal. As inclusões são mais prováveis quando o íon da impureza tem um tamanho e uma carga semelhantes aos de um dos íons que pertencem ao produto. As oclusões são bolsões de impurezas que se encontram literalmente retidos no interior de um cristal em crescimento.

As impurezas adsorvidas, oclusas e inclusas são conhecidas como **coprecipitados**. Ou seja, a impureza é precipitada conjuntamente com o produto desejado, mesmo que o limite de solubilidade da impureza ainda não tenha sido ultrapassado. A coprecipitação tende a ser maior em precipitados coloidais (que têm uma área superficial grande), como o $BaSO_4$, o

Figura 7-3 Coprecipitação de fosfato com carbonato de cálcio no esqueleto de um coral. O esqueleto é composto pelo mineral aragonita ($CaCO_3$). O gráfico mostra que a razão P/Ca em um coral moderno é proporcional à concentração de fosfato na água onde está o coral em crescimento. A partir desse gráfico e das razões P/Ca medidas em fósseis de corais de $1{,}12 \times 10^4$ anos do Mediterrâneo ocidental (não apresentados), concluímos que a concentração de fosfato na água já foi mais do que o dobro dos valores atuais. [Dados de P. Montagna, M. McCulloch, M. Taviani, C. Mazzoli e B. Vendrell, *Science* **2006**, *312*, 1788.]

$Al(OH)_3$ e o $Fe(OH)_3$. A Figura 7.3 mostra que o fosfato coprecipitado com o carbonato de cálcio no coral é proporcional à concentração do fosfato na água do mar. Através da determinação da razão P/Ca em corais antigos podemos saber a concentração do fosfato no mar durante o tempo de vida do coral.

Diversos procedimentos envolvem a remoção da água-mãe, redissolvendo o precipitado e *reprecipitando* o produto. Durante a segunda precipitação a concentração das impurezas na solução é menor do que durante a primeira precipitação, e o grau de coprecipitação, portanto, tende a ser menor (Tabela 7-4).

Exemplo de *acumulação:* Se(IV) em concentração tão baixas como 25 ng/L é acumulado mediante coprecipitação com $Fe(OH)_3$. O precipitado é então dissolvido em um pequeno volume de ácido nítrico concentrado, obtendo-se uma solução mais concentrada em Se(IV) para análise.

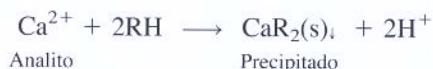
Pergunta Quantos ppb há em 25ng/L?

Ocasionalmente um componente em nível de traço que se encontra muito diluído para poder ser determinado é concentrado de maneira intencional por coprecipitação com um dos componentes principais da solução. O processo é chamado de **acumulação**, e o precipitado usado para coletar o componente que se encontra ao nível de traço é conhecido como *agente de acumulação*. Quando o precipitado é dissolvido em um volume pequeno de solvente a concentração do componente ao nível de traço é elevada o bastante para uma análise exata.

Algumas impurezas podem ser tratadas com um **agente de mascaramento**, de modo a evitarmos a sua reação com o agente precipitante. Na análise gravimétrica do Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} ou Ba^{2+}, usando como reagente o ácido *N-p*-clorofenilcinamoidroxâmico (abreviado como RH), impurezas como Ag^+, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{2+} e Ga^{3+} são mantidas na solução por KCN em excesso.

Ácido *N-p*-clorofenilcinamoidroxâmico (RH)
(Os átomos ligantes estão em **negrito.**)

$$\underset{\text{Analito}}{Ca^{2+}} + 2RH \longrightarrow \underset{\text{Precipitado}}{CaR_2(s)\downarrow} + 2H^+$$

$$\underset{\text{Impureza}}{Mn^{2+}} + \underset{\text{Agente de mascaramento}}{6CN^-} \longrightarrow \underset{\text{Permanece em solução}}{Mn(CN)_6^{4-}}$$

É possível que impurezas possam ser coletadas sobre o produto enquanto ele permanece na água-mãe. Isto é chamado de *pós-precipitação* e envolve normalmente a presença de uma impureza supersaturada, que não cristaliza facilmente. Um exemplo é a cristalização do oxalato de magnésio (MgC_2O_4) sobre oxalato de cálcio (CaC_2O_4).

A lavagem de um precipitado presente em um filtro ajuda a remover pequenas gotas de líquido contendo excesso de soluto. Alguns precipitados podem ser lavados com água, mas muitos precisam de um eletrólito para manter sua integridade. Para esses precipitados é necessária uma atmosfera iônica para neutralizar a carga na superfície das partículas. Se o eletrólito for retirado pela água, as partículas sólidas carregadas eletricamente se repelem entre si e o produto se fragmenta. Esta fragmentação, chamada de **peptização**, resulta na perda de produto através do filtro. O cloreto de prata irá peptizar se for lavado com água, portanto, em vez disso ele deve ser lavado com HNO_3 diluído. O eletrólito usado para a lavagem tem que

Tabela 7-4 **Remoção de NO_3^- ocluído em $BaSO_4$ por reprecipitação**

	$[NO_3^-]/[SO_4^-]$ no precipitado
Precipitado inicial	0,279
Primeira reprecipitação	0,028
Segunda reprecipitação	0,001

FONTE: Dados de H. Bao, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 304.

ser volátil, de forma que ele saia durante a secagem. Como exemplos de eletrólitos voláteis podemos citar HNO_3, HCl, NH_4NO_3, NH_4Cl e $(NH_4)_2CO_3$.

O cloreto de amônio, por exemplo, quando aquecido, se decompõe de acordo com a seguinte reação:

$$NH_4Cl(s) \xrightarrow{\text{calor}} NH_3(g) + HCl(g)$$

Composição do Produto

O produto final tem que ter uma composição estável e conhecida. Uma **substância higroscópica** é aquela que retira água do ar e, portanto, é difícil de ser pesada com exatidão. Diversos precipitados contêm uma quantidade variável de água e têm que ser secos em condições que proporcionem uma estequiometria conhecida (possivelmente zero) de H_2O.

A **ignição** (aquecimento forte) é usada para mudar a composição química de vários precipitados que não têm uma composição constante após secagem a temperaturas moderadas. Por exemplo, a queima do $Fe(HCO_2)_3 \cdot nH_2O$ a 850°C por 1 h dá Fe_2O_3, e a queima do $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ a 1 100°C dá $Mg_2P_2O_7$.

Na **análise termogravimétrica** uma substância é aquecida e sua massa é medida em função da temperatura. A Figura 7-4 mostra como a composição do salicilato de cálcio se modifica em quatro etapas:

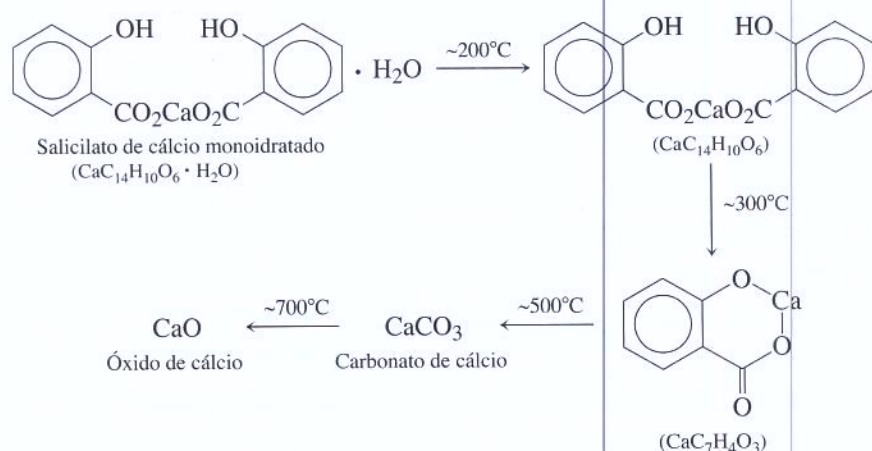
Salicilato de cálcio monoidratado ($CaC_{14}H_{10}O_6 \cdot H_2O$) $\xrightarrow{\sim 200°C}$ ($CaC_{14}H_{10}O_6$) $\xrightarrow{\sim 300°C}$ ($CaC_7H_4O_3$) $\xrightarrow{\sim 500°C}$ $CaCO_3$ Carbonato de cálcio $\xrightarrow{\sim 700°C}$ CaO Óxido de cálcio

A composição do produto depende da temperatura e da duração do aquecimento.

Figura 7-4 Curva termogravimétrica do salicilato de cálcio. [De G. Liptay, ed., *Atlas of Thermoanalytical Curves* (London: Heyden and Son, 1976).]

Pergunte a Você Mesmo

7-B. Verifique se você compreendeu esta seção respondendo às seguintes questões:
(a) Qual é a diferença entre absorção e adsorção?
(b) Em que a inclusão difere da oclusão?
(c) Quais são as propriedades desejáveis de um precipitado gravimétrico?
(d) Por que uma elevada supersaturação é indesejável em uma precipitação gravimétrica?
(e) Como se pode reduzir a supersaturação durante uma precipitação?
(f) Por que vários precipitados iônicos são lavados com soluções de eletrólitos em vez de água pura?
(g) Por que é menos adequado lavar um precipitado de AgCl com solução aquosa de $NaNO_3$ do que com solução aquosa de HNO_3?
(h) Por que se emprega a reprecipitação em uma análise gravimétrica?
(i) O que é feito na análise termogravimétrica?

7-3 Exemplos de Cálculos Gravimétricos

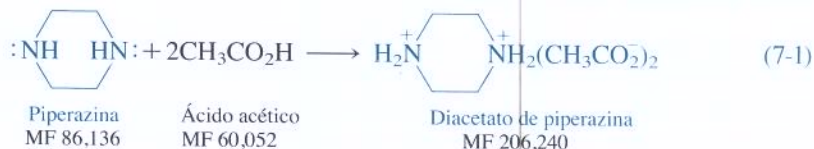
Vejamos agora alguns exemplos que ilustram como podemos relacionar a massa de um precipitado gravimétrico com a quantidade de analito original. *O método geral é relacionar o número de mols de produto com o número de mols de reagente.*

Se você estivesse executando esta análise, seria importante verificar se as impurezas presentes na piperazina também não precipitam.

Exemplo Relacionando Massa de Produto com Massa de Reagente

O teor de piperazina em um material comercial impuro pode ser determinado pela precipitação e pela pesagem do diacetato de piperazina:

$$:NH\quad HN: + 2CH_3CO_2H \longrightarrow H_2\overset{+}{N}\quad \overset{+}{N}H_2(CH_3CO_2^-)_2 \qquad (7\text{-}1)$$

Piperazina MF 86,136 — Ácido acético MF 60,052 — Diacetato de piperazina MF 206,240

Em um experimento dissolvemos 0,312 6 g de amostra em 25 mL de acetona e adicionamos 1 mL de ácido acético. Após 5 minutos, o precipitado foi filtrado, lavado com acetona e seco a 110°C, obtendo-se uma massa de 0,712 1 g. Encontre a % p/p de piperazina no material comercial.

Lembre:

$$\% \text{ p/p} = \frac{\text{massa do analito}}{\text{massa da amostra}} \times 100$$

SOLUÇÃO Não podemos converter gramas de amostra em mols de piperazina, porque a amostra não é um material puro. Entretanto, para cada mol de piperazina presente no material impuro temos a formação de 1 mol de produto.

$$\text{número de mols de piperazina} = \text{número de mols de produto} = \frac{0{,}712\,1 \text{ g de produto}}{206{,}240 \frac{\text{g de produto}}{\text{mol de produto}}} = 3{,}453 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Este número de mols de piperazina corresponde a

$$\text{gramas de piperazina} = (3{,}453 \times 10^{-3} \text{ mol de piperazina})\left(86{,}136 \frac{\text{g de piperazina}}{\text{mol de piperazina}}\right) = 0{,}297\,4 \text{ g}$$

De modo que de 0,312 6 g de amostra, 0,297 4 g correspondem à piperazina. Portanto,

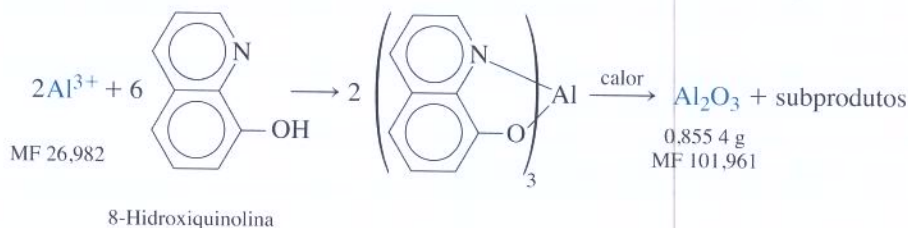
$$\% \text{ p/p de piperazina na amostra} = \frac{0{,}297\,4 \text{ g de piperazina}}{0{,}312\,6 \text{ g de amostra}} \times 100 = 95{,}14\%$$

Teste a Você Mesmo Qual é a porcentagem em massa (% p/p) de piperazina se 0,288 g de um produto comercial produziram 0,555 g de precipitado? (**Resposta:** 80,5%)

Exemplo Quando a Estequiometria Não É 1:1

Um sólido residual oriundo de um processo de refino de alumínio pesando 8,444 8 g foi dissolvido em ácido, produzindo Al(III) em solução. A solução foi tratada com 8-hidroxiquinolina, precipitando (8-hidroxiquinolina)$_3$Al, que foi levado à ignição, produzindo Al_2O_3, cuja massa pesada é 0,855 4 g. Encontre a porcentagem em massa de Al na mistura original.

$$2Al^{3+} + 6\,(\text{8-Hidroxiquinolina}) \longrightarrow 2\,(\text{8-hidroxiquinolina})_3Al \xrightarrow{\text{calor}} Al_2O_3 + \text{subprodutos}$$

MF 26,982 — 8-Hidroxiquinolina — Al_2O_3: 0,855 4 g, MF 101,961

SOLUÇÃO Cada mol de produto (Al_2O_3) contém dois mols de Al. A massa de produto nos diz a quantidade de mols de produto, e a partir desse dado podemos encontrar o número de mols de Al. O número de mols de produto é (0,855 4 g)/(101,961 g/mol) = 0,008 389$_5$ mols de Al_2O_3. Como cada mol de produto contém dois mols de Al, devem existir

$$\text{mols de Al na amostra} = \frac{2 \text{ mol de Al}}{\text{mol de } Al_2O_3} \times 0{,}008\,389_5 \text{ mol de } Al_2O_3 = 0{,}016\,77_9 \text{ mol de Al}$$

Observação: independente se eu mostro ou não, eu mantenho pelo menos um algarismo não significativo a mais nos meus cálculos, e não arredondo até chegar à resposta final. Normalmente eu mantenho todos os dígitos em minha calculadora.

A massa de Al é (0,016 77_9 mol)(26,982 g/mol) = 0,452 7_3 g de Al. O percentual em massa de Al na amostra é

$$\% \text{ p/p Al} = \frac{0{,}452\ 7_3 \text{ g de Al}}{8{,}444\ 8 \text{ g de amostra}} \times 100 = 5{,}361\%$$

Teste a Você Mesmo Um resíduo pesando 10,232 g produziu 1,023 g de Al_2O_3 após ignição. Encontre o percentual em massa de Al no resíduo original. (**Resposta:** 5,292%)

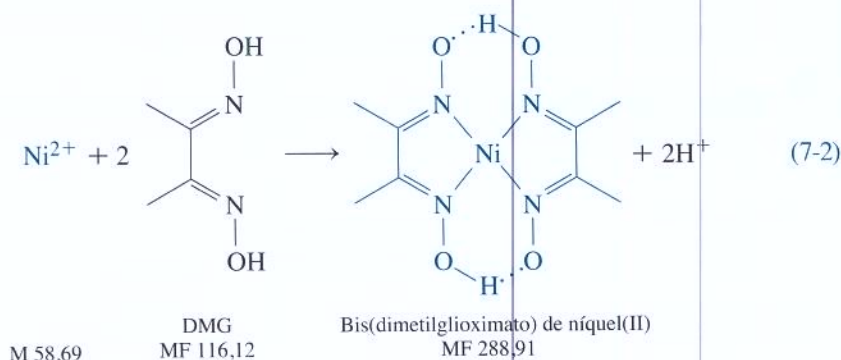
Exemplo Calculando a Quantidade de Agente Precipitante a Ser Usada

(**a**) Para determinarmos o teor de níquel presente em um aço, dissolvemos a liga em HCl 12 M e neutralizamos a mistura em presença de íon citrato, que se liga ao ferro e o mantém em solução. A solução, ligeiramente básica, é aquecida e adicionamos dimetilglioxima (DMG) para precipitarmos o complexo vermelho de DMG-níquel. O produto é filtrado, lavado com água fria e seco a 110°C.

HO—C(CH₂CO₂⁻)₂—CO₂⁻

Ânion citrato[3−]

$$Ni^{2+} + 2\ \text{DMG} \longrightarrow \text{Ni(DMG)}_2 + 2H^+ \qquad (7\text{-}2)$$

M 58,69 — DMG MF 116,12 — Bis(dimetilglioximato) de níquel(II) MF 288,91

Se o teor de níquel na liga encontra-se próximo a 3% p/p e se desejamos analisar 1,0 g de aço, qual o volume de solução alcoólica de DMG a 1% p/p que deve ser usado de modo a existir um excesso de 50% de DMG na análise? Suponha que a massa específica da solução alcoólica é de 0,79 g/mL.

1,0% p/p de DMG significa $\frac{1{,}0 \text{ g de DMG}}{100 \text{ g solução}}$

Massa específica significa $\frac{\text{gramas de solução}}{\text{mililitros de solução}}$

SOLUÇÃO Nossa estratégia é estimar o número de mols de Ni em 1,0 g de aço. A Equação 7-2 nos indica que são necessários 2 mols de DMG para cada mol de Ni. Após encontrar o número necessário de mols de DMG, deveremos multiplicar esse valor por 1,5 para se obter um excesso de 50% a fim de se certificar de que haja uma quantidade suficiente.

O teor de Ni está em torno de 3%, então 1,0 g de aço conterá cerca de (0,03)(1,0 g) = 0,03 g de Ni, o que corresponde a (0,03 g de Ni)/(58,69 g/mol Ni) = $5{,}1 \times 10^{-4}$ mols de Ni. Essa quantidade de Ni requer

$$2\left(\frac{\cancel{\text{mol de DMG}}}{\cancel{\text{mol de Ni}}}\right)(5{,}1 \times 10^{-4}\ \cancel{\text{mol de Ni}})\left(116{,}12\ \frac{\text{g de DMG}}{\cancel{\text{mol de DMG}}}\right) = 0{,}12 \text{ g de DMG}$$

Um excesso de 50% de DMG corresponde a (1,5)(0,12 g) = 0,18 g.

A solução de DMG é 1% p/p, o que significa que existem 0,010 g de DMG por grama de solução. A massa necessária de solução é

$$\left(\frac{0{,}18\ \cancel{\text{g de DMG}}}{0{,}010\ \cancel{\text{g de DMG}}/\text{g solução}}\right) = 18 \text{ g solução}$$

O volume de solução é encontrado a partir da massa da solução e da massa específica:

$$\text{volume} = \frac{\text{massa}}{\text{massa específica}} = \frac{18\ \cancel{\text{g solução}}}{0{,}79\ \cancel{\text{g solução}}/\text{mL}} = 23 \text{ mL}$$

$$\text{massa específica} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}}$$

(**b**) Se 1,163 4 g de aço deu origem a 0,179 5 g de precipitado de $Ni(DMG)_2$, qual é a % p/p de Ni existente no aço?

Estratégia:
1. Escreva reações balanceadas
2. Calcule o número de mols do produto a partir da massa do produto puro
3. Com base na reação balanceada relacione o número de mols da amostra (reagente) com o número de mols do produto
4. A partir do número de mols da amostra determine a massa ou o percentual em massa (% p/p) ou o que for pedido acerca da amostra

SOLUÇÃO Eis a estratégia: a partir da massa de precipitado, encontramos o número de mols de precipitado. Sabemos que 1 mol de precipitado provém de 1 mol de Ni na Equação 7-2. A partir do número de mols de Ni, determinamos a massa de Ni e seu percentual em massa no aço:

Primeiro, encontramos o número de mols do precipitado contidos em 0,179 5 g de precipitado:

$$\frac{0{,}179\ 5\ \cancel{\text{g de Ni(DMG)}_2}}{288{,}91\ \cancel{\text{g de Ni(DMG)}_2}/\text{mol de Ni(DMG)}_2} = 6{,}213 \times 10^{-4}\ \text{mol de Ni(DMG)}_2$$

Deve haver $6{,}213 \times 10^{-4}$ mols de Ni no aço. A massa de Ni existente no aço é ($6{,}213 \times 10^{-4}$ mols de Ni)(58,69 g/mol de Ni) = 0,036 46 g, e o percentual em massa de Ni no aço é

$$\%\ \text{p/p Ni} = \frac{0{,}036\ 46\ \text{g Ni}}{1{,}163\ 4\ \text{g aço}} \times 100 = 3{,}134\%$$

A Figura 7-5 faz a revisão do processo de resolução do problema, que deve fazer sentido para você agora. A questão é não memorizar um algoritmo, mas assimilar a metodologia geral de trabalho partindo do que se sabe para o que não se sabe.

Teste a Você Mesmo Se 2,376 g de aço forneceram 0,402 g de $Ni(DMG)_2$, qual a % p/p de Ni no aço? (**Resposta:** 3,44%)

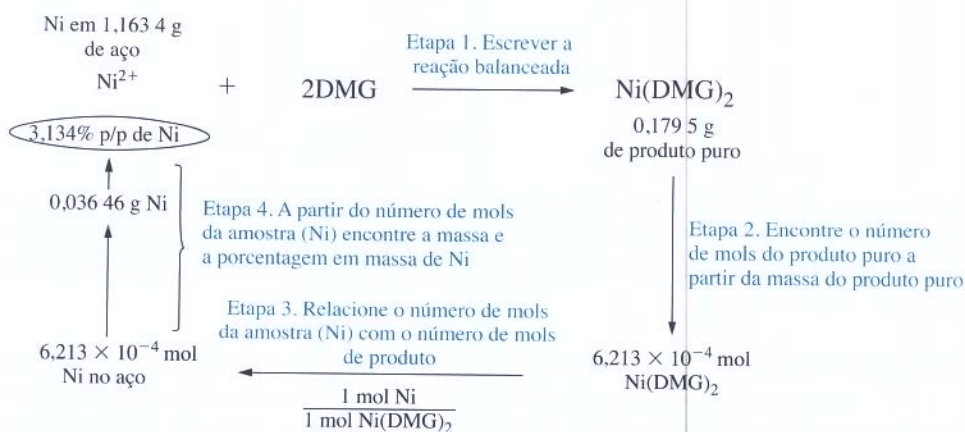



Figura 7-5 Etapas que são seguidas para determinar a % p/p de Ni no aço a partir da massa do produto $Ni(DMG)_2$ puro.

Pergunte a Você Mesmo

7-C. O elemento cério, descoberto em 1839 e denominado a partir do asteroide Ceres, é um dos componentes principais das pedras dos isqueiros. Para encontrar o teor de Ce^{4+} em um sólido um analista dissolveu 4,37 g de amostra que foram tratadas com excesso de iodato para precipitar $Ce(IO_3)_4$. O precipitado foi coletado, lavado, seco e queimado para produzir 0,104 g de CeO_2.

$$Ce^{4+} + 4IO_3^- \longrightarrow Ce(IO_3)_4(s) \xrightarrow{\text{calor}} \underset{\text{MF 172,115}}{CeO_2(s)}$$

(a) Quanto de cério está contido em 0,104 g de CeO_2?
(b) Qual era a % p/p de Ce no sólido original?

7-4 Análise por Combustão

Uma forma historicamente importante de análise gravimétrica é a *análise por combustão*, usada para determinar o teor de carbono e hidrogênio de compostos orgânicos queimados

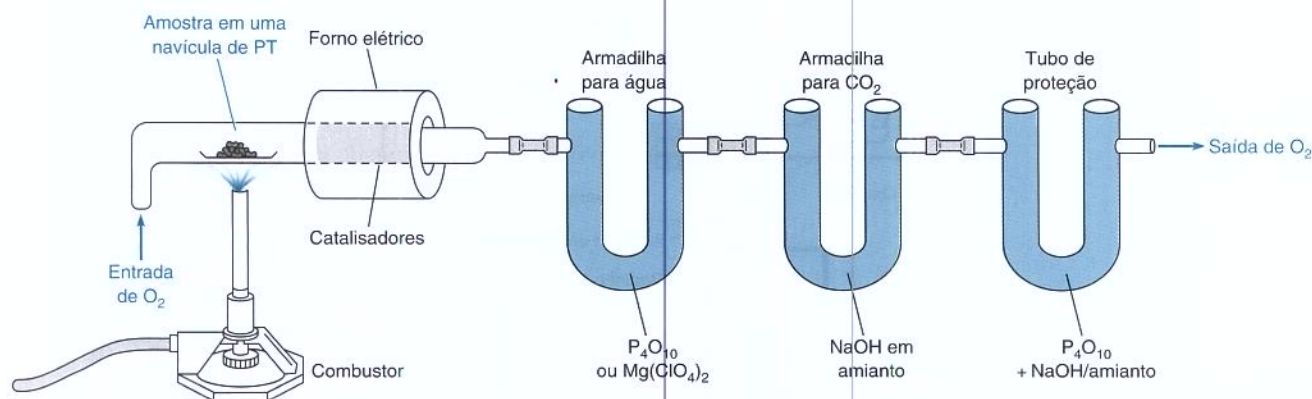



Figura 7-6 Análise gravimétrica de carbono e hidrogênio por combustão.

em excesso de O_2. Os modernos analisadores de combustão usam a condutividade térmica, a absorção no infravermelho ou métodos eletroquímicos para determinar os produtos.

Análise Gravimétrica por Combustão

Na análise gravimétrica por combustão (Figura 7-6) o produto, parcialmente queimado, passa através de um catalisador que pode ser uma tela de Pt, CuO, PbO_2 ou MnO_2 a uma temperatura elevada, de modo a completar a oxidação a CO_2 e H_2O. Os produtos de combustão passam por um recipiente contendo P_4O_{10} ("pentóxido de fósforo") que absorve água, e a seguir por um recipiente contendo Ascarita (NaOH em amianto), que absorve CO_2. O aumento de massa em cada um dos recipientes corresponde à quantidade de hidrogênio e de carbono, respectivamente, presentes na amostra inicial. Um tubo de proteção evita que a H_2O e o CO_2 provenientes do ar atmosférico entrem nos recipientes.

Exemplo **Cálculos em uma Análise por Combustão**

Um composto pesando 5,714 mg produziu por combustão 14,414 mg de CO_2 e 2,529 mg de H_2O. Determine a porcentagem em massa de C e de H na amostra.

SOLUÇÃO Um mol de CO_2 contém 1 mol de carbono. Logo,

$$\text{número de mols de C na amostra} = \text{número de mols de } CO_2 \text{ produzidos}$$
$$= \frac{14{,}414 \times 10^{-3} \cancel{\text{g de } CO_2}}{44{,}010 \cancel{\text{g de } CO_2}/\text{mol}} = 3{,}275 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{massa de C na amostra} = (3{,}275 \times 10^{-4} \cancel{\text{mol de C}})\left(12{,}010\,7 \frac{\text{g}}{\cancel{\text{mol de C}}}\right) = 3{,}934 \text{ mg}$$

$$\% \text{ p/p de C} = \frac{3{,}934 \text{ mg de C}}{5{,}714 \text{ mg de amostra}} \times 100 = 68{,}84\%$$

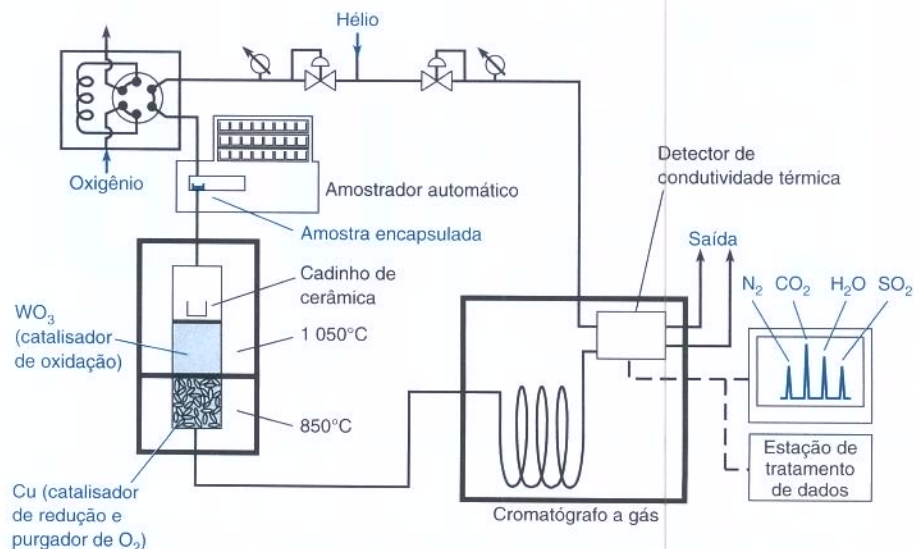
Um mol de H_2O contém 2 mols de H. Logo,

$$\text{número de mols de H na amostra} = 2(\text{número de mols de } H_2O \text{ produzidos})$$
$$= 2\left(\frac{2{,}529 \times 10^{-3} \cancel{\text{g de } H_2O}}{18{,}015 \cancel{\text{g de } H_2O}/\text{mol}}\right) = 2{,}808 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

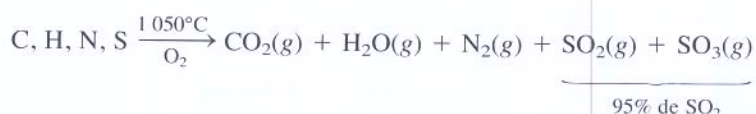
$$\text{massa de H na amostra} = (2{,}808 \times 10^{-4} \cancel{\text{mol de H}})\left(1{,}007\,94 \frac{\text{g}}{\cancel{\text{mol de H}}}\right) = 2{,}830 \times 10^{-4} \text{ g}$$

$$\% \text{ p/p de H} = \frac{0{,}283\,0 \text{ mg de H}}{5{,}714 \text{ mg de amostra}} \times 100 = 4{,}952\%$$

Teste a Você Mesmo Uma amostra pesando 6,603 mg produziu 2,603 mg de H_2O após combustão. Encontre a porcentagem em massa de H na amostra. (**Resposta:** 4,411%)

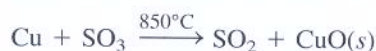
Figura 7-7 Diagrama esquemático de um analisador elementar para C, H, N e S, que usa uma separação por cromatografia a gás e detecção por condutividade térmica. [De E. Pella, *Am. Lab.*, August 1990, 28.]

A Análise por Combustão Hoje

A Figura 7-7 mostra como os teores de C, H, N e S são determinados em um único procedimento. Inicialmente pesa-se, com precisão, 2 mg de amostra que são selados dentro de uma cápsula de estanho ou prata. O analisador é varrido com gás He, previamente tratado para remover traços de O_2, H_2O e CO_2. No início da corrida um volume de O_2, medido em excesso, é adicionado ao fluxo de He. A seguir, a cápsula da amostra é colocada dentro de um cadinho de porcelana pré-aquecido, onde a cápsula funde e a amostra é rapidamente oxidada.

$$\text{C, H, N, S} \xrightarrow[O_2]{1\,050°C} CO_2(g) + H_2O(g) + N_2(g) + \underbrace{SO_2(g) + SO_3(g)}_{95\%\text{ de }SO_2}$$

Os analisadores elementares usam um *catalisador de oxidação* para completar a oxidação da amostra e um *catalisador de redução* para realizar qualquer redução que seja necessária e para remover o excesso de O_2.

Os produtos passam pelo catalisador de WO_3, suficientemente quente para completar a combustão de todo o carbono a CO_2. Na região seguinte o Cu metálico, a 850°C, converte o SO_3 em SO_2 e retira o excesso de O_2:

$$Cu + SO_3 \xrightarrow{850°C} SO_2 + CuO(s)$$

$$Cu + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow{850°C} CuO(s)$$

A mistura de CO_2, H_2O, N_2 e SO_2 é separada por cromatografia a gás, e a concentração de cada componente é determinada por um detector de condutividade térmica descrito na Seção 22-1. Outro instrumento de análise comum utiliza a absorbância no infravermelho, para determinar CO_2, H_2O e SO_2, e a condutividade térmica para determinar N_2.

Um dos avanços mais importantes na análise elementar é a *combustão instantânea* (*dynamic flash combustion*), que produz uma curta explosão de produtos gasosos, em vez de uma lenta evolução dos produtos por vários minutos. Esta característica é importante, pois a análise cromatográfica exige que a amostra inteira seja injetada de uma só vez. Se isso não for feito, a banda de injeção se torna tão ampla que os produtos não podem ser separados.

O Sn da cápsula é oxidado a SnO_2, que

1. Libera calor para evaporar e decompor (craquear) a amostra
2. Usa o oxigênio disponível imediatamente
3. Garante que a oxidação da amostra ocorra em fase gasosa
4. Atua como um catalisador de oxidação

Na combustão instantânea, a amostra encapsulada em estanho cai diretamente dentro de um forno preaquecido, logo após ter começado a passar um fluxo da mistura de O_2 50% em volume/He 50% em volume. O Sn da cápsula funde a 235°C e é instantaneamente oxidado a SnO_2, liberando assim 594 kJ/mol e aquecendo a amostra a 1700-1800°C. Como a amostra foi inserida antes que muito O_2 seja admitido a decomposição da amostra (craqueamento) ocorre antes da oxidação, o que minimiza a formação de óxidos de nitrogênio.

A análise de O_2 exige uma estratégia diferente. A amostra é decomposta termicamente (por meio de um processo denominado **pirólise**) em ausência total de qualquer adição de oxigênio. Os produtos gasosos passam por carbono niquelado a 1075°C, de modo a converter o oxigênio

Tabela 7-5 C, H e N em acetanilida: $C_6H_5NHC(=O)CH_3$

Elemento	Valor teórico (% p/p)	Instrumento 1	Instrumento 2
C	71,09	71,17 ± 0,41	71,22 ± 1,1
H	6,71	6,76 ± 0,12	6,84 ± 0,10
N	10,36	10,34 ± 0,08	10,33 ± 0,13

As incertezas são os desvios-padrão médios provenientes de cinco determinações repetidas.
FONTE: E.M. Hodge, H.P. Patterson, M.C. Williams, and E.S. Gladney, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1119.

proveniente da amostra em CO (e não em CO_2). Outros produtos, resultantes da reação, incluem o N_2, o H_2, o CH_4 e halogenetos de hidrogênio. Os produtos ácidos são absorvidos em amianto recoberto por NaOH, e os gases restantes são separados e determinados por cromatografia a gás com um detector de condutividade térmica.

Para compostos halogenados, os produtos de combustão contêm HX (X = F, Cl, Br, I). O HX é retido em solução aquosa e titulado com íons Ag^+ em um processo eletroquímico automatizado.

A Tabela 7-5 mostra os resultados analíticos para a acetanilida pura em dois instrumentos. Os químicos normalmente consideram um resultado dentro de ± 0,3 da porcentagem teórica de um elemento como uma boa evidência de que o composto tem a fórmula esperada. Para o N na acetanilida, o percentual teórico é 10,36%, de modo que a faixa de 10,06% a 10,66% é considerada aceitável. Uma incerteza de ± 0,3 corresponde a um erro relativo de 0,3/10,36 = 3%, um valor que não é difícil de se alcançar. Para o C, ± 0,3 corresponde a um erro relativo de 0,3/71,09 = 0,4%, um valor que não é tão fácil. O desvio-padrão no teor de carbono no Instrumento 1 é 0,41/71,17 = 0,6%, e no instrumento 2 é 1,1/71,22 = 1,5%.

Pergunte a Você Mesmo

7-D. **(a)** Qual é a diferença entre combustão e pirólise?
(b) Qual é o objetivo do WO_3 e do Cu na Figura 7-7?
(c) Por que se usa estanho para encapsular uma amostra para a análise por combustão?
(d) Por que a amostra cai dentro do forno preaquecido antes que a concentração de oxigênio atinja o seu máximo na combustão instantânea?
(e) Escreva uma equação balanceada para a combustão do composto $C_8H_7NO_2SBrCl$ em um analisador elementar para C, H, N e S.

Termos Importantes

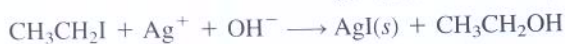
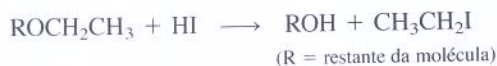
absorção
acumulação
adsorção
agente de mascaramento
agente precipitante
análise gravimétrica
análise por combustão
análise termogravimétrica
coloide
coprecipitação
crescimento de partícula
diálise
digestão
ignição
nucleação
peptização
pirólise
precipitação homogênea
solução supersaturada
substância higroscópica

Problemas

7-1. O precipitado de $BaSO_4$ na Tabela 7-4 contém nitrato como impureza ocluída.
(a) Qual é a diferença entre uma impureza ocluída, incluída e adsorvida?
(b) Por que a razão $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ no precipitado diminui a cada reprecipitação?

7-2. Um composto orgânico de massa molar 417 foi analisado quanto à presença de grupos etoxila ($CH_3CH_2O—$) pelas reações

$$ROCH_2CH_3 + HI \longrightarrow ROH + CH_3CH_2I$$
(R = restante da molécula)

$$CH_3CH_2I + Ag^+ + OH^- \longrightarrow AgI(s) + CH_3CH_2OH$$

Uma amostra de 25,42 mg do composto produziu 29,03 mg de AgI (MF 234,77). Quantos grupos etoxila existem em cada molécula?

7-3. 0,050 02 g de uma amostra de piperazina impura continha 71,29% p/p de piperazina. Quantos gramas de produto serão formados quando esta amostra for analisada pela Reação 7-1?

7-4. 1,000 g de uma amostra desconhecida analisada por meio da Reação 7-2 produziu 2,500 g de bis(dimetilglioximato) de níquel(II). Determine a porcentagem em massa de Ni na amostra desconhecida.

7-5. Quantos mililitros de solução alcoólica de dimetilglioxima a 2,15% p/p devem ser usados para proporcionar um excesso de 50% para a Reação 7-2 com 0,998 4 g de aço contendo 2,07% p/p de Ni? A massa específica da solução de dimetilglioxima é 0,790 g/mL.

7-6. Uma solução contendo 1,263 g de um composto desconhecido de potássio foi dissolvida em água e tratada com excesso de tetrafenilborato de sódio, $Na^+B(C_6H_5)_4^-$, para precipitar 1,003 g do sal insolúvel $K^+B(C_6H_5)_4^-$ (MF = 358,33). Determine a porcentagem em massa de K na amostra desconhecida.

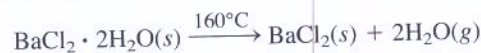
7-7. Vinte tabletes de ferro dietéticos com uma massa total de 22,131 g foram moídos e misturados por completo. A seguir, 2,998 g de pó foram dissolvidos em HNO_3 e aquecidos para converter todo o ferro em Fe^{3+}. A adição de NH_3 levou à precipitação quantitativa de $Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O$, que foi calcinado formando 0,264 g de Fe_2O_3 (MF 159,69). Qual é a massa média de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (MF 278,01) em cada tablete?

7-8. *O problema do homem no tanque*. Há muito tempo um trabalhador de uma fábrica de corantes caiu em um tanque contendo uma mistura concentrada e quente de ácidos sulfúrico e nítrico. Ele se dissolveu completamente! Como ninguém testemunhou o acidente, era necessário provar que ele havia caído dentro do tanque, de modo que sua esposa recebesse o dinheiro do seguro. O homem pesava 70 kg, e um corpo humano contém cerca de 6,3 partes por mil de fósforo. O teor de fósforo foi analisado no ácido contido no tanque para verificar se seu valor correspondia ao da dissolução de um corpo humano.

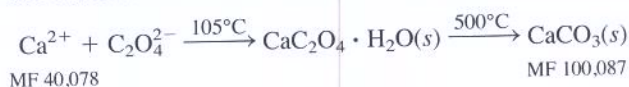
(a) O tanque continha $8{,}00 \times 10^3$ L de líquido, e foi analisada uma amostra de 100,0 mL. Se o homem tivesse caído no tanque, qual seria a quantidade esperada de fósforo presente em 100,0 mL?

(b) 100,0 mL de amostra foram tratados com um reagente de molibdato, que provocou a precipitação do fosfomolibdato de amônio, $(NH_4)_3[P(Mo_{12}O_{40})] \cdot 12H_2O$. Esta substância foi seca a 110°C para retirar a água de hidratação e aquecida a 400°C até alcançar uma composição constante, correspondente à fórmula $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$, que pesou 0,371 8 g. Quando uma nova mistura dos mesmos ácidos (não os do tanque) foi tratada da mesma maneira, foram produzidos 0,033 1 g de $P_2O_5 \cdot 24MoO$ (MF 3596,46). Esta *determinação do branco* dá a quantidade de fósforo nos reagentes de partida. O $P_2O_5 \cdot 24MoO$ que poderia ser proveniente do homem dissolvido é, portanto, 0,371 8 – 0,033 1 = 0,338 7 g. Qual a quantidade de fósforo presente em 100,0 mL da amostra? Esta quantidade é compatível com um homem dissolvido?

7-9. Considere uma mistura de dois sólidos, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (MF 244,26) e KCl (MF 74,551). Quando a mistura é aquecida a 160°C a água de cristalização é removida:

$$BaCl_2 \cdot 2H_2O(s) \xrightarrow{160°C} BaCl_2(s) + 2H_2O(g)$$

Uma amostra pesando originalmente 1,783 9 g pesou 1,562 3 g após o aquecimento. Calcule a porcentagem em massa de Ba, K e Cl na amostra original. (*Sugestão*: a perda de massa nos informa o quanto de água foi perdido, o que indica quanto de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ estava presente. O restante da amostra corresponde ao KCl.)

7-10. Um mineral em fino estado de divisão (0,632 g) foi dissolvido em 25 mL de HCl 4 M fervente e diluído com 175 mL de H_2O contendo duas gotas do indicador vermelho de metila. A solução foi aquecida a 100°C e, 50 mL de uma solução aquecida contendo 2,0 g de $(NH_4)_2C_2O_4$ foram adicionados lentamente para precipitar CaC_2O_4. A seguir, NH_3 6 M foi adicionado até que o indicador mudasse de vermelho para amarelo, indicando que o líquido estava neutro ou levemente básico. Após resfriamento lento por 1 hora o líquido foi decantado, o sólido transferido para um cadinho e lavado cinco vezes com solução 0,1 % em massa de $(NH_4)_2C_2O_4$ até que nenhum Cl^- fosse mais detectado no filtrado com a adição de solução de $AgNO_3$. O cadinho foi seco a 105°C durante 1 hora e então levado a um forno a 500° ± 25°C durante 2 horas.

$$\underset{\text{MF 40,078}}{Ca^{2+}} + C_2O_4^{2-} \xrightarrow{105°C} CaC_2O_4 \cdot H_2O(s) \xrightarrow{500°C} \underset{\text{MF 100,087}}{CaCO_3(s)}$$

A massa do cadinho vazio foi de 18,231 1 g e a massa do cadinho com $CaCO_{3(s)}$ foi de 18,546 7 g.

(a) Determine a porcentagem em massa de Ca no mineral.

(b) Por que a solução desconhecida é aquecida à ebulição e a solução precipitante, $(NH_4)_2C_2O_4$, é também aquecida antes da mistura lenta das duas soluções?

(c) Qual é o propósito de se lavar o precipitado com $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,1% p/p?

(d) Qual é a finalidade de testar o filtrado com solução de $AgNO_3$?

7-11. Escreva uma equação balanceada para a combustão do ácido benzoico, C_6H_5COOH, produzindo CO_2 e H_2O. Quantos miligramas de CO_2 e de H_2O serão produzidos pela combustão de 4,635 mg de ácido benzoico?

7-12. A combustão de 8,732 mg de um composto orgânico desconhecido forneceu 16,432 mg de CO_2 e 2,840 mg de H_2O.

(a) Encontre a porcentagem em massa de C e de H na substância.

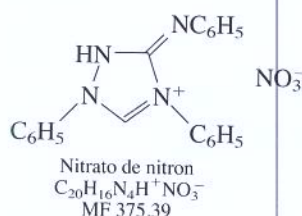
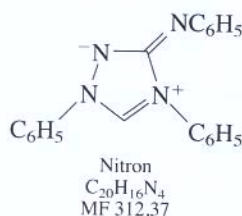
(b) Encontre a menor razão molar inteira C/H aceitável no composto.

7-13. A análise por combustão de um composto, que sabidamente contém apenas C, H, N e O, demonstrou que ele continha 46,21% p/p de C, 9,02% p/p de H, 13,74% p/p de N e, por diferença, 100 – 46,21 – 9,02 – 13,74 = 31,03% p/p de O. Isto significa que 100 g de amostra desconhecida contêm 46,21 g de C, 9,02 g de H etc. Determine a razão atômica C:H:N:O. A seguir, divida cada coeficiente estequiométrico pelo menor deles e expresse a composição atômica na menor razão molar inteira aceitável ($C_xH_yN_zO_w$, onde x, y, z e w são números inteiros e um deles é 1).

7-14. Um método para a determinação de carbono orgânico solúvel em água do mar envolve a oxidação da matéria orgânica a CO_2 com $K_2S_2O_8$, seguida pela determinação gravimétrica do CO_2 retido por uma coluna de amianto revestido com NaOH. Uma amostra de água pesando 6,234 g produziu 2,378 mg de CO_2 (MF 44,010). Calcule o teor de carbono em ppm na amostra de água do mar.

7-15. O reagente nitron forma um sal razoavelmente insolúvel com o nitrato, e o produto apresenta uma solubilidade de 0,99 g/L próximo a 20°C. Sulfato e acetato não precipitam com nitron, mas muitos outros ânions, incluindo ClO_4^-, ClO_3^-, I^-, SCN^- e $C_2O_4^-$ precipitam e interferem na análise. 50,00 mL de uma solução desconhecida contendo KNO_3 e $NaNO_3$ foram tratados com 1 mL de ácido acético e aquecidos até quase a fervura; 10 mL de uma solução contendo excesso de nitron foram adicionados sob agitação. Após resfriamento a 0°C por 2 horas o produto cristalino foi filtrado, lavado com três porções de 5 mL de solução saturada de nitrato de nitron resfriada em gelo e finalmente com duas porções de 3 mL de água resfriada em gelo. O produto pesou 0,5316 g após secagem a 105°C por 1 hora.

Nitron
$C_{20}H_{16}N_4$
MF 312,37

Nitrato de nitron
$C_{20}H_{16}N_4H^+NO_3^-$
MF 375,39

(a) Qual era a molaridade do nitrato na solução desconhecida?

(b) Parte do nitrato de nitron se dissolve na lavagem final com água resfriada em gelo. Será que esta dissolução leva a um erro aleatório ou sistemático na análise?

7-16. Uma amostra de $Al_2O_3(s)$ e $CuO(s)$ pesando 18,371 mg foi aquecida sob $H_2(g)$ em um experimento termogravimétrico. Ao se atingir a temperatura de 1 000°C a massa era de 17,462 mg e os produtos finais eram $Al_2O_3(s)$, $Cu(s)$ e $H_2O(g)$. Encontre a porcentagem em massa de Al_2O_3 na mistura sólida original.

7-17. Use as incertezas do Instrumento 1 na Tabela 7-5 para estimar as incertezas nos coeficientes estequiométricos na fórmula $C_8H_{h\pm x}N_{n\pm y}$.

7-18. Uma maneira de determinar enxofre é pela análise por combustão, que produz uma mistura de SO_2 e SO_3 que pode ser passada através de H_2O_2. Quando 6,123 mg de uma substância foram queimados o H_2SO_4 precisou de 3,01 mL de NaOH 0,015 76 M para a sua titulação mediante a reação $H_2SO_4 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ H_2O$. Qual é a porcentagem em massa de enxofre na amostra?

7-19. Alguns íons de um certo analito podem ser quantitativamente determinados por precipitação conjunta com $LaPO_4$ em pH 3 ($[H^+] = 10^{-3}$ M) (S. Kagaya, M. Saiki, Z. A. Malek, Y. Araki e K. Hasegawa, *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, *371*, 391.) A 100,0 mL de uma solução aquosa foram adicionados 2 mL de uma solução contendo 5 mg La^{3+}/mL em HCl 0,6 M e 0,3 mL de H_3PO_4 0,5 M. O pH foi ajustado a 3,0 pela adição de NH_3. Após decantar o precipitado ele foi coletado em um filtro com porosidade de 0,2 μm. Este filtro, com um volume desprezível (< 0,01 mL), foi posto em um balão volumétrico de 10 mL, sendo tratado com 1 mL de HNO_3 16 M para dissolver o precipitado formado. O volume da solução foi completado a 10 mL com H_2O.

(a) Uma amostra de água destilada, com um volume de 100,0 mL, foi deliberadamente contaminada com 10,0 μg de cada um dos seguintes elementos: Fe^{3+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, In^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} e Cu^{2+}. A análise da solução final por emissão atômica em um balão de 10 mL forneceu as seguintes concentrações: $[Fe^{3+}] = 17{,}6$ μM, $[Pb^{2+}] = 5{,}02$ μM, $[Cd^{2+}] = 8{,}77$ μM, $[In^{3+}] = 8{,}50$ μM, $[Cr^{3+}] < 0{,}05$ μM, $[Mn^{2+}] = 6{,}64$ μM, $[Co^{2+}] = 1{,}09$ μM, $[Ni^{2+}] < 0{,}05$ μM, $[Cu^{2+}] = 6{,}96$ μM. Determine a porcentagem recuperada de cada elemento, definida como

$$\%\ \text{recuperada} = \frac{\mu\text{g encontrado}}{\mu\text{g adicionado}} \times 100$$

(b) Quais são os cátions analisados que podem ser quantitativamente determinados?

(c) No processo de acumulação o analito é *pré-concentrado* a partir de uma amostra diluída para uma solução mais concentrada, que pode ser analisada. Qual o fator de pré-concentração dos elementos neste procedimento?

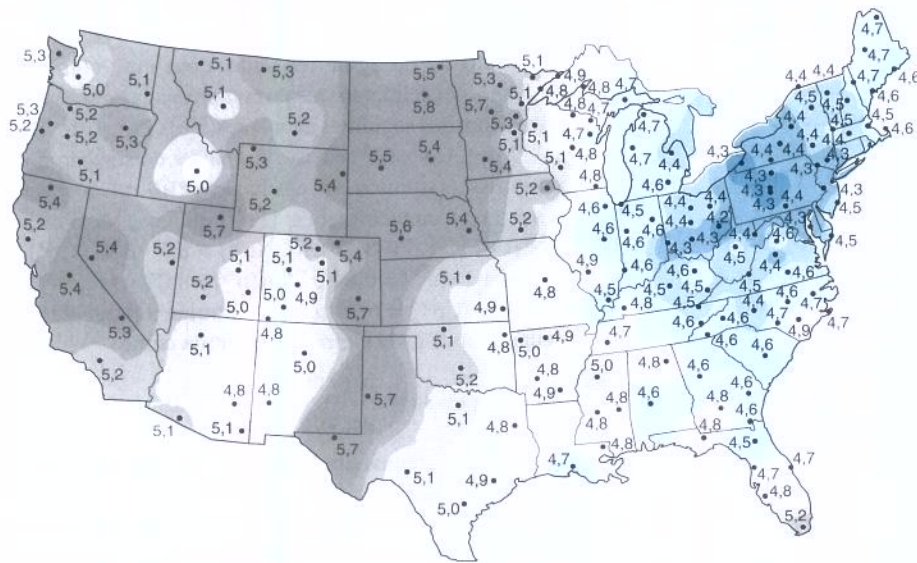
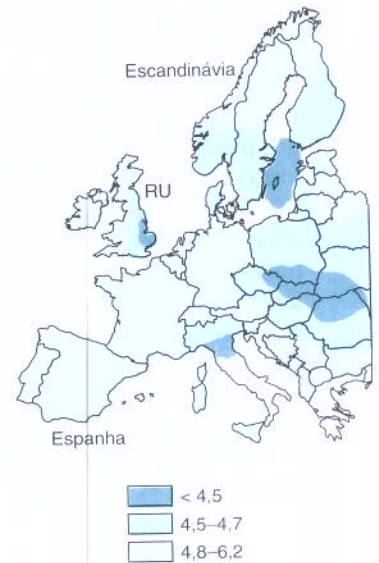
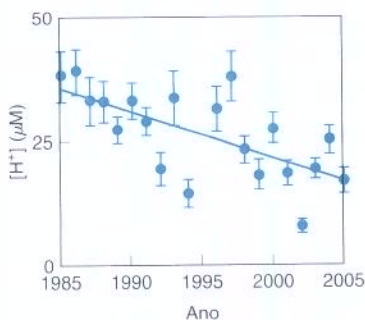
Como Você Faria Isso?

7-20. A gordura contida em leite integral homogeneizado foi determinada pelo método de Rose Gottlieb descrito na Seção 7-1. As medidas replicadas foram feitas por um método manual e por um automatizado. Os dois métodos dão os mesmos resultados ou eles são estatisticamente diferentes?

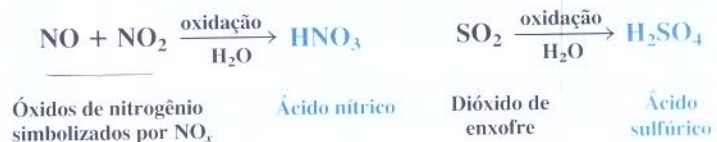
Porcentagem em massa de gordura no leite

Método manual		Método automatizado		
2,934	2,925	2,967	2,958	3,022
2,981	2,948	3,034	3,052	2,974
2,906	2,981	3,022	2,983	2,946
2,976	2,913	2,982	2,966	2,997
2,958	2,881	2,992	3,006	3,027
2,945	2,847	2,950	2,982	2,979
2,893	2,880	2,965	2,951	3,047

7.21. *Teste t existente no Excel.* Entre com os dados do Problema 7-20 nas colunas B e C de uma planilha como a da Figura 4-5. Registre a média e o desvio-padrão para cada conjunto de dados. Siga as instruções na Seção 4-3 para conduzir o teste *t* com o procedimento t-Test do Excel: Duas Amostras Admitindo Variâncias Iguais. Verifique que o conjunto de variâncias registradas é o quadrado do desvio-padrão agrupado que você encontrou no Problema 7-20. Verifique que o valor calculado de *t* (chamado Stat t na planilha) é o mesmo que você calculou no Problema 7-20. Verifique que o valor crítico de *t* crítico bicaudal concorda com a sua estimativa a partir da Tabela 4-2.

Chuva Ácida

pH da precipitação nos Estados Unidos em 2001. Quanto menor o pH, mais ácida estará a água. [Reproduzido de National Atmospheric Deposition Program (NRSP-3)/ National Trends Network (2002). Illinois State Water Survey, 2204 Griffith Dr., Champaign, IL 61820. Ver tambem http://nadp.sws.uiuc.edu e www.epa.gov/acidrain.]

pH da chuva na Europa. [De H. Rodhe, F. Dentener e M. Schulz, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 4382.]

A concentração de H^+ na precipitação normalizada pelo volume em Wilmington, Carolina do Norte, EUA, diminuiu de um fator de 2 entre 1985 e 2005, resultado típico do decréscimo da acidez da chuva observado em todo o país. As barras de erro correspondem a ±1 desvio-padrão. [De J. D. Willey, R. J. Kieber e G. B. Avery, *Environ. Sci. Technol.* 2006, *40*, 5675.] Na normalização pelo volume, $[H^+]$ de cada ocorrência de chuva é multiplicada pelo volume da respectiva ocorrência de chuva para obter o número de mols. O total de mols do ano é dividido pelo volume total do ano.

Os produtos de combustão provenientes de automóveis e usinas de energia incluem óxidos de nitrogênio e dióxido de enxofre, que reagem com agentes oxidantes da atmosfera para produzir ácidos.

$$\underbrace{NO + NO_2}_{\text{Óxidos de nitrogênio simbolizados por } NO_x} \xrightarrow[H_2O]{\text{oxidação}} \underbrace{HNO_3}_{\text{Ácido nítrico}} \qquad \underbrace{SO_2}_{\text{Dióxido de enxofre}} \xrightarrow[H_2O]{\text{oxidação}} \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Ácido sulfúrico}}$$

A *chuva ácida* nos Estados Unidos é pior no nordeste, no sentido dos ventos das usinas de energia à base de queima de carvão e das fábricas.[1] A chuva em partes da Europa é semelhantemente ácida. A chuva ácida mata os peixes em lagos e rios e ameaça as florestas. Metade dos nutrientes essenciais Ca^{2+} e Mg^{2+} foram lixiviados do solo na Suécia desde 1950. A presença de ácidos aumenta a solubilidade do Al^{3+} tóxico e de outros metais nas águas subterrâneas. A legislação dos Estados Unidos em 1990 para redução das emissões de nitrogênio e enxofre diminuiu a acidez das precipitações, como mostrado no gráfico. Entretanto, muitos danos têm sido feitos, e 16 dos 50 estados nos Estados Unidos *aumentaram* suas emissões de SO_2 entre 1990 e 2000.

CAPÍTULO 8

Introdução a Ácidos e Bases

A química de ácidos e bases é provavelmente o tópico mais importante que você estudará em equilíbrio químico. É difícil se ter uma discussão substanciada sobre temas que vão desde o enovelamento de proteínas até o intemperismo de rochas sem o entendimento do comportamento dos ácidos e bases. Isso nos custará vários capítulos para apresentarmos detalhes significativos para o estudo da química dos ácidos e bases.

8-1 O que São Ácidos e Bases?

Na química em meio aquoso um **ácido** é definido como uma substância que, quando adicionada à água, aumenta a concentração de H_3O^+ (**íon hidrônio**). Ao contrário, uma **base** diminui a concentração de H_3O^+ em solução aquosa. Como veremos a seguir, uma diminuição da concentração de H_3O^+ requer, necessariamente, um aumento na concentração de OH^-. Portanto, uma base é também uma substância que aumenta a concentração de OH^- em solução aquosa.

Figura 8-1 Estrutura do íon hidrônio, H_3O^+.

A espécie H^+ é chamada de *próton*, porque um próton é tudo que resta quando um átomo de hidrogênio perde seu elétron. O íon hidrônio, H_3O^+, é a combinação do H^+ com H_2O (Figura 8-1). Embora o H_3O^+ seja uma representação mais precisa do que o H^+ para o íon hidrogênio em solução aquosa, usaremos neste livro alternadamente as representações H_3O^+ e H^+.

Uma definição mais geral de ácidos e bases dada por Brønsted e Lowry é que um *ácido* é um *doador de próton*, e uma *base* é um *receptor de próton*. Esta definição inclui a que já foi dada anteriormente. Por exemplo, o HCl é um ácido porque ele doa um próton a H_2O para formar H_3O^+:

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

A definição de Brønsted e Lowry pode ser estendida a solventes não aquosos e para a fase gasosa:

Ácido de Brønsted e Lowry: doador de próton
Base de Brønsted e Lowry: receptor de próton

$$\underset{\substack{\text{Ácido clorídrico} \\ \text{(ácido: doador de próton)}}}{HCl(g)} + \underset{\substack{\text{Amônia} \\ \text{(base: receptor de próton)}}}{NH_3(g)} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{Cloreto de amônio} \\ \text{(sal)}}}{NH_4^+Cl^-(s)}$$

Sais

Qualquer sólido iônico, como, por exemplo, o cloreto de amônio, é chamado de **sal**. Em um sentido formal um sal pode ser considerado como o produto de uma reação ácido-base. Quando um ácido e uma base reagem estequiometricamente dizemos que eles se **neutralizaram**. A maioria dos sais é de *eletrólitos fortes*, o que significa que eles se dissociam quase completa-

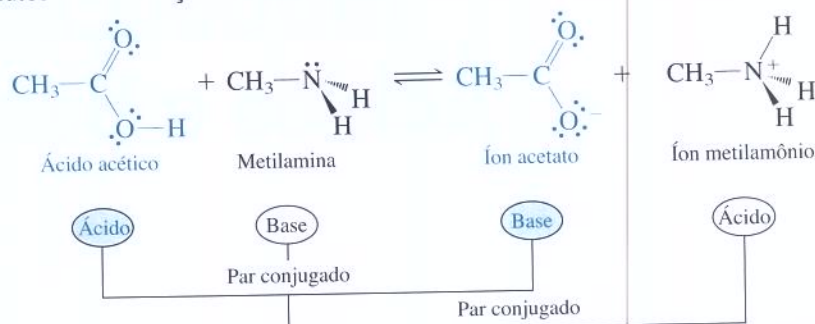
mente nos íons que os compõem quando são dissolvidos em água. Desse modo, o cloreto de amônio em solução aquosa transforma-se nos íons NH_4^+ e Cl^-:

$$NH_4^+Cl^-(s) \longrightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Ácidos e Bases Conjugados

Os produtos de uma reação entre um ácido e uma base também são ácidos e bases:

Uma cunha sólida é uma ligação saindo do plano da página em direção a você. Uma cunha pontilhada é uma ligação indo para trás do plano da página.

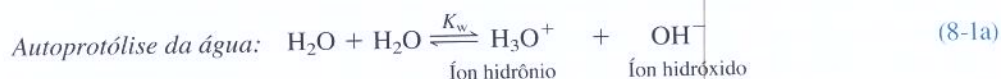
Ácidos e bases conjugados estão interrelacionados pelo ganho ou pela perda de um próton.

O íon acetato é uma base, pois pode aceitar um próton e formar o ácido acético. O íon metilamônio é um ácido, pois pode doar um próton formando a metilamina. Dizemos que o ácido acético e o íon acetato são um **par conjugado ácido-base**. A metilamina e o íon metilamônio são, da mesma forma, um par conjugado. *Ácidos e bases conjugados estão interrelacionados pelo ganho ou pela perda de um* H^+.

Pergunte a Você Mesmo

8-A. Quando um ácido e uma base reagem, diz-se que eles estão _______. Ácidos e bases interrelacionados pelo ganho ou pela perda de um próton são considerados _________.

8-2 Relação entre $[H^+]$, $[OH^-]$ e pH

Na **autoprotólise** uma substância age tanto como um ácido quanto como uma base:

Autoprotólise da água:
$$H_2O + H_2O \overset{K_w}{\rightleftharpoons} \underset{\text{Íon hidrônio}}{H_3O^+} + \underset{\text{Íon hidróxido}}{OH^-} \qquad (8\text{-}1a)$$

Abreviamos a Reação 8-1a da seguinte maneira:

$$H_2O \overset{K_w}{\rightleftharpoons} H^+ + OH^- \qquad (8\text{-}1b)$$

e representamos sua constante de equilíbrio como K_w.

Constante da autoprotólise da água:
$$K_w = [H^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} \text{ a } 25°C \qquad (8\text{-}2)$$

A Equação 8-2 fornece uma ferramenta com a qual podemos encontrar a concentração de H^+ e OH^- na água pura. Além disso, uma vez que o produto $[H^+][OH^-]$ é constante podemos encontrar sempre a concentração de qualquer uma das espécies caso a concentração da outra seja conhecida. Em virtude do fato de o produto ser uma constante, *quando a concentração de* H^+ *aumenta a concentração de* OH^- *necessariamente diminui, e vice-versa*.

Exemplo **Concentração de H^+ e OH^- em Água Pura a 25°C**

Calcule a concentração de H^+ e OH^- em água pura a 25°C.

SOLUÇÃO H^+ e OH^- são produzidos na razão molar de 1:1 na Reação 8-1b. Chamando cada concentração de x, podemos escrever

$$K_w = 1,0 \times 10^{-14} = [H^+][OH^-] = [x][x] \Rightarrow x = \sqrt{1,0 \times 10^{-14}} = 1,0 \times 10^{-7}\ M$$

As concentrações de H^+ e OH^- são ambas iguais a $1,0 \times 10^{-7}$ M.

Teste a Você Mesmo A 0°C a constante de equilíbrio K_w tem o valor de $1,2 \times 10^{-15}$. Encontre $[H^+]$ e $[OH^-]$ na água pura a 0°C. (**Resposta:** ambas são iguais a $3,5 \times 10^{-8}$ M)

Exemplo **Encontrando $[OH^-]$ Quando $[H^+]$ É Conhecida**

Qual é a concentração de OH^- se $[H^+] = 1,0 \times 10^{-3}$ M a 25°C?

SOLUÇÃO Substituindo $[H^+] = 1,0 \times 10^{-3}$ M, temos

$$K_w = [H^+][OH^-] \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,0 \times 10^{-3}} = 1,0 \times 10^{-11}\ M$$

Quando $[H^+] = 1,0 \times 10^{-3}$ M, temos $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-11}$ M. Se $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-3}$ M, $[H^+] = 1,0 \times 10^{-11}$ M. Quando uma concentração aumenta, a outra diminui.

Teste a Você Mesmo Encontre $[H^+]$ na água quando $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-4}$ M. (**Resposta:** $1,0 \times 10^{-10}$ M).

Para simplificar a forma de escrever a concentração de H^+, definimos **pH** como

Definição aproximada de pH: $$\text{pH} = -\log[H^+] \qquad (8\text{-}3)$$

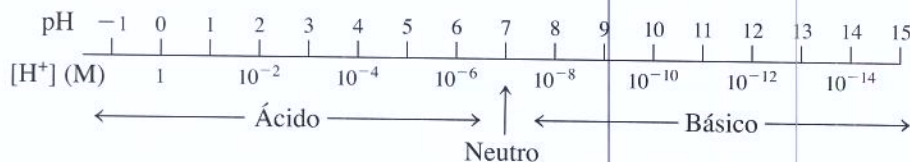
O pH é realmente definido em termos da *atividade* do H^+, que é relacionada com a concentração. A Seção 12-2 aborda a atividade.

Aqui estão alguns exemplos:

$$[H^+] = 10^{-3}\ M \Rightarrow \text{pH} = -\log(10^{-3}) = 3$$
$$[H^+] = 10^{-10}\ M \Rightarrow \text{pH} = -\log(10^{-10}) = 10$$
$$[H^+] = 3,8 \times 10^{-8}\ M \Rightarrow \text{pH} = -\log(3,8 \times 10^{-8}) = 7,42$$

Variando o pH de 1 unidade significa variar $[H^+]$ de um fator de 10. Quando o pH varia de 3 para 4, $[H^+]$ varia de 10^{-3} para 10^{-4} M.

Uma solução é **ácida** se $[H^+] > [OH^-]$. Uma solução é **básica** (ou **alcalina**) se $[H^+] < [OH^-]$. Um exemplo anterior demonstrou que na água pura (que não é ácida nem básica, é definida como *neutra*) $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ M, de forma que o pH é $-\log(10^{-7}) = 7$. A 25°C, *uma solução ácida possui um pH abaixo de 7 e uma solução básica possui pH acima de 7* (Figura 8-2).

Exemplo: uma solução ácida tem pH = 4, o que significa $[H^+] = 10^{-4}$ M e $[OH^-] = K_w/[H^+] = 10^{-10}$ M. Portanto, $[H^+] > [OH^-]$.

Embora o pH geralmente se situe na faixa de 0 a 14, estes valores não são limites. Um pH de −1, por exemplo, significa $-\log[H^+] = -1$, ou $[H^+] = 10^{+1} = 10$ M. Este pH é alcançado em uma solução concentrada de um ácido forte como o HCl.

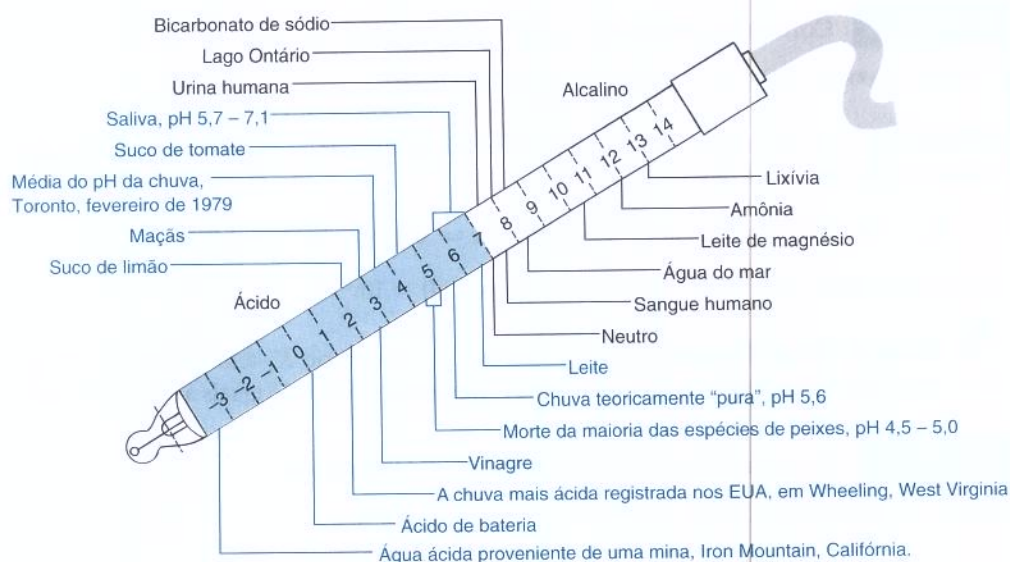



Figura 8-2 Valores de pH de várias substâncias. A chuva com maior acidez ocorrida nos Estados Unidos é mais ácida do que suco de limão.

Pergunte a Você Mesmo

8-B. Uma solução de Mg^{2+} 0,050 M é tratada com NaOH até a precipitação de $Mg(OH)_2$.
(a) Em que concentração de OH^- isso ocorre? (Lembre-se do produto solubilidade na Seção 6-4. Use o K_{ps} da brucita $Mg(OH)_2$ dado no Apêndice A.)
(b) Em que pH isso ocorre?

Tabela 8-1 Ácidos e bases fortes comuns

Fórmula	Nome
ÁCIDOS	
HCl	Ácido clorídrico (cloreto de hidrogênio)
HBr	Brometo de hidrogênio
HI	Iodeto de hidrogênio
H_2SO_4[a]	Ácido sulfúrico
HNO_3	Ácido nítrico
$HClO_4$	Ácido perclórico
BASES	
LiOH	Hidróxido de lítio
NaOH	Hidróxido de sódio
KOH	Hidróxido de potássio
RbOH	Hidróxido de rubídio
CsOH	Hidróxido de césio
R_4NOH[b]	Hidróxido quaternário de amônio

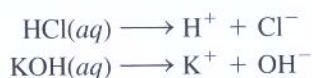
a. Para o H_2SO_4, apenas a ionização do primeiro próton é completa. A dissociação do segundo próton possui uma constante de equilíbrio de $1{,}0 \times 10^{-2}$.
b. Essa é a fórmula geral para qualquer hidróxido de sais do cátion amônio contendo quatro grupamentos orgânicos. Um exemplo é o hidróxido de tetrabutilamônio: $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N^+OH^-$.

8-3 Força dos Ácidos e Bases

Ácidos e bases são classificados como fortes ou fracos dependendo se eles reagem "completamente" ou apenas "parcialmente" para produzir H^+ ou OH^-. Em virtude de haver uma faixa contínua de possibilidades para a reação "parcial", não há uma distinção nítida entre fraco e forte. No entanto, alguns compostos reagem de modo tão completo que são inquestionavelmente ácidos ou bases fortes – e todos os outros são chamados de fracos.

Ácidos e Bases Fortes

A Tabela 8-1 apresenta alguns ácidos e bases fortes comuns que você deve memorizar. Observe que embora HCl, HBr e HI sejam ácidos fortes, o HF *não é*. Um **ácido forte** ou uma **base forte** está completamente dissociada em solução aquosa. Isto é, as constantes de equilíbrio para as seguintes reações são muito grandes:

$$HCl(aq) \longrightarrow H^+ + Cl^-$$
$$KOH(aq) \longrightarrow K^+ + OH^-$$

O HCl e o KOH não dissociados praticamente não existem em solução aquosa. A Demonstração 8-1 mostra uma consequência do comportamento do HCl como ácido forte.

Ácidos e Bases Fracos

Todos os **ácidos fracos**, representados por HA, reagem com a água doando um próton para a H_2O:

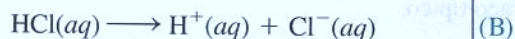
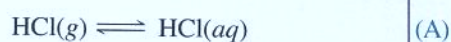
$$HA + H_2O \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + A^-$$

o que significa exatamente o mesmo que

Demonstração 8-1 O Chafariz de HCl

A dissociação completa do HCl em H^+ e Cl^- torna o HCl(*g*) extremamente solúvel em água.

$$HCl(g) \rightleftharpoons HCl(aq) \quad (A)$$

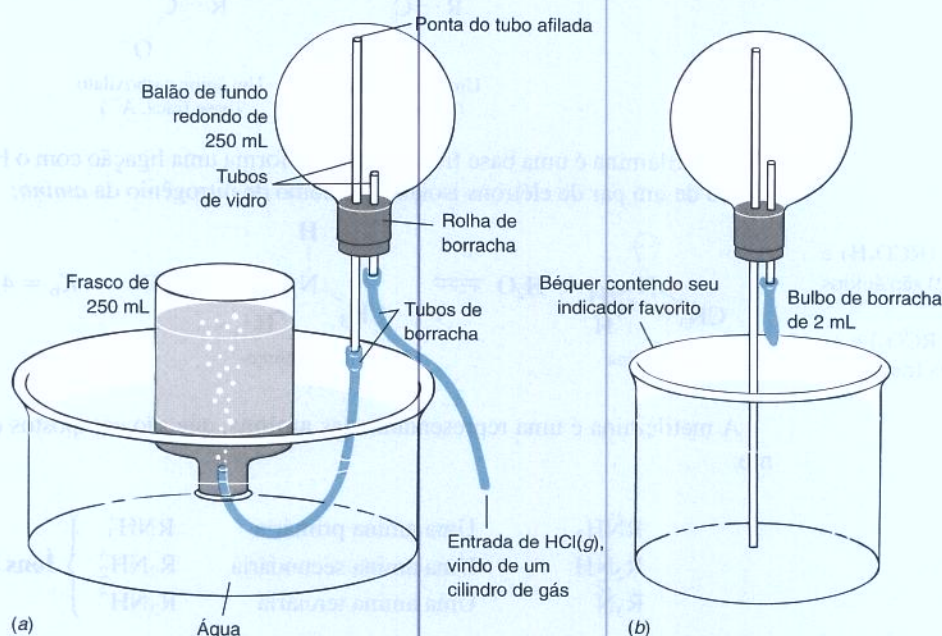
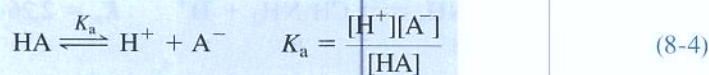
$$HCl(aq) \longrightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq) \quad (B)$$

A Reação B consome o produto da Reação A, deslocando assim a Reação A para a direita.

Um chafariz de HCl é montado conforme mostrado a seguir.[2] Na parte *a* da figura um balão de fundo redondo de 250 mL, contendo ar, está presente na montagem de forma invertida, com o seu tubo de entrada conectado a uma fonte de HCl(*g*) e o seu tubo de saída conectado a um frasco invertido contendo água. À medida que o HCl entra no balão o ar é deslocado do seu interior para o frasco. Quando o frasco estiver cheio de ar o balão estará praticamente cheio com HCl(*g*).

As mangueiras são desconectadas e substituídas por um béquer, contendo uma solução de indicador, e um bulbo de borracha (parte *b* da figura). Como indicador, usamos o púrpura de metila levemente alcalino, que é verde acima de pH 5,4 e púrpura abaixo de pH 4,8. Quando 1 mL de água é esguichado do bulbo de borracha para dentro do balão cria-se um vácuo e a solução de indicador é sugada para dentro do balão, produzindo um chafariz colorido (veja Prancha 3 no Encarte em cores).

Perguntas Por que se cria vácuo quando a água é esguichada para dentro do balão? Por que o indicador muda de cor ao entrar no balão?

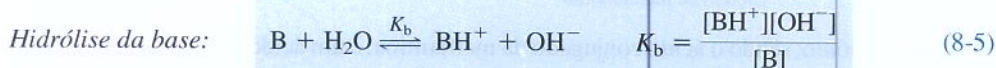
Dissociação de um ácido fraco:

$$HA \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (8\text{-}4)$$

A constante de equilíbrio, K_a, é denominada **constante de dissociação do ácido**. Um ácido fraco é aquele que se dissocia apenas parcialmente em água, o que significa que algum HA permanece não dissociado.

Bases fracas, B, reagem com água, retirando um próton da H_2O:

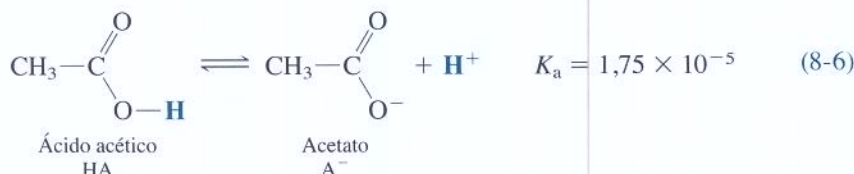
Hidrólise da base:

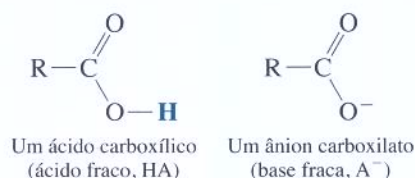
$$B + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} BH^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad (8\text{-}5)$$

A constante de equilíbrio K_b é chamada de **constante de dissociação da base** (constante de hidrólise da base). Uma base fraca é aquela em que alguma base B que não reagiu permanece na solução.

Grosso modo, um ácido é fraco se $K_a < 1$ e uma base é fraca se $K_b < 1$.

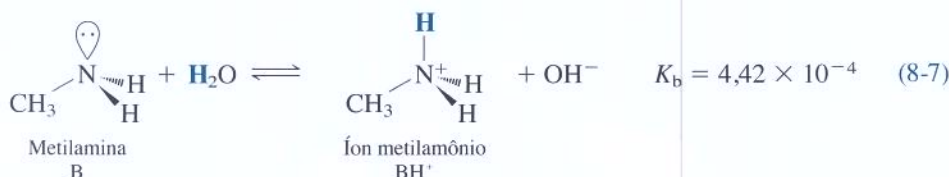
Os Ácidos Carboxílicos São Ácidos Fracos e as Aminas São Bases Fracas

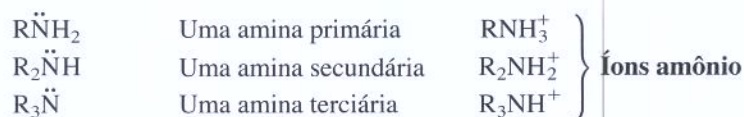
O ácido acético é um ácido fraco típico:

$$\underset{\substack{\text{Ácido acético}\\ \text{HA}}}{CH_3-C(=O)-O-\mathbf{H}} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{Acetato}\\ A^-}}{CH_3-C(=O)-O^-} + \mathbf{H^+} \qquad K_a = 1{,}75 \times 10^{-5} \qquad (8\text{-}6)$$

O ácido acético é um representante dos ácidos carboxílicos, que têm a estrutura geral mostrada a seguir, onde R é um grupamento orgânico. *Em sua maioria os **ácidos carboxílicos** são ácidos fracos e a maioria dos **ânions carboxilatos** são bases fracas.*

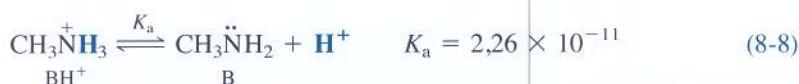
$$\underset{\substack{\text{Um ácido carboxílico}\\ \text{(ácido fraco, HA)}}}{R-C(=O)-O-\mathbf{H}} \qquad \underset{\substack{\text{Um ânion carboxilato}\\ \text{(base fraca, } A^-\text{)}}}{R-C(=O)-O^-}$$

A metilamina é uma base fraca típica. Ela forma uma ligação com o H^+ pelo compartilhamento de um par de elétrons isolado do átomo de nitrogênio da *amina:*

Os ácidos carboxílicos (RCO_2H) e os íons amônio (R_3NH^+) são ácidos fracos.
Os ânions carboxilato (RCO_2^-) e as aminas (R_3N) são bases fracas.

$$\underset{\substack{\text{Metilamina}\\ \text{B}}}{CH_3\ddot{N}H_2} + \mathbf{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{Íon metilamônio}\\ BH^+}}{CH_3N^+H_2\mathbf{H}} + OH^- \qquad K_b = 4{,}42 \times 10^{-4} \qquad (8\text{-}7)$$

A metilamina é uma representante das **aminas**, que são compostos que contêm nitrogênio:

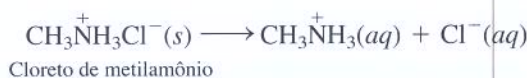
$R\ddot{N}H_2$	Uma amina primária	RNH_3^+	**Íons amônio**
$R_2\ddot{N}H$	Uma amina secundária	$R_2NH_2^+$	
$R_3\ddot{N}$	Uma amina terciária	R_3NH^+	

As aminas são bases fracas e os íons amônio são ácidos fracos. A "origem" de todas as aminas é a amônia, NH_3. Quando a metilamina reage com água o produto é o ácido conjugado. Isto é, o íon metilamônio, produzido na Reação 8-7, é um ácido fraco:

Ácidos fracos: **HA** e $\mathbf{BH^+}$
Bases fracas: $\mathbf{A^-}$ e **B**

$$\underset{BH^+}{CH_3\overset{+}{N}\mathbf{H_3}} \overset{K_a}{\rightleftharpoons} \underset{B}{CH_3\ddot{N}H_2} + \mathbf{H^+} \qquad K_a = 2{,}26 \times 10^{-11} \qquad (8\text{-}8)$$

O íon metilamônio (BH^+) é o ácido conjugado da metilamina (B).

Você deve aprender a reconhecer se um composto é ácido ou básico. Por exemplo, o sal cloreto de metilamônio se dissocia completamente em água formando o cátion metilamônio e o ânion cloreto:

O cloreto de metilamônio é um ácido fraco porque
1. Ele se dissocia em $CH_3NH_3^+$ e Cl^-.
2. O $CH_3NH_3^+$ é um ácido fraco, sendo conjugado do CH_3NH_2, uma base fraca.
3. O Cl^- não tem propriedades básicas. Ele é conjugado ao HCl, um ácido forte. Isto é, o HCl se dissocia completamente.

$$\underset{\text{Cloreto de metilamônio}}{CH_3\overset{+}{N}H_3Cl^-(s)} \longrightarrow CH_3\overset{+}{N}H_3(aq) + Cl^-(aq)$$

O íon metilamônio, sendo o ácido conjugado da metilamina, é um ácido fraco (Reação 8-8). O íon cloreto não é nem um ácido nem uma base. Ele é a base conjugada do HCl, um ácido forte. Em outras palavras, o Cl^- *não possui uma tendência real de se associar ao* H^+; caso contrário,

o HCl não seria classificado como um ácido forte. Podemos predizer que a solução de cloreto de metilamônio será ácida porque o íon metilamônio é um ácido e o Cl^- não é uma base.

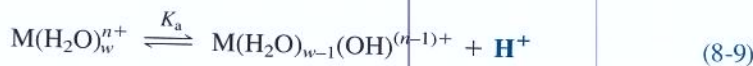
Desafio O fenol (C_6H_5OH) é um ácido fraco. Explique por que uma solução do composto iônico fenolato de potássio ($C_6H_5O^-K^+$) é alcalina.

Íons Metálicos com Carga ≥ 2 São Ácidos Fracos

Os íons metálicos com carga +2 ou maior são ácidos. Em solução aquosa os íons metálicos se ligam a várias moléculas de água para formar $M(H_2O)_w^{n+}$, no qual elétrons do oxigênio são compartilhados com o íon metálico. Muitos íons metálicos se ligam a $w = 6$ moléculas de água, porém íons metálicos grandes podem se ligar a mais moléculas de água. Um próton pode se dissociar do $M(H_2O)_w^{n+}$ para reduzir a carga positiva do complexo metálico.

$$M(H_2O)_w^{n+} \overset{K_a}{\rightleftharpoons} M(H_2O)_{w-1}(OH)^{(n-1)+} + \mathbf{H^+} \qquad (8\text{-}9)$$

Par eletrônico a ser doado — Orbital vazio capaz de receber elétrons

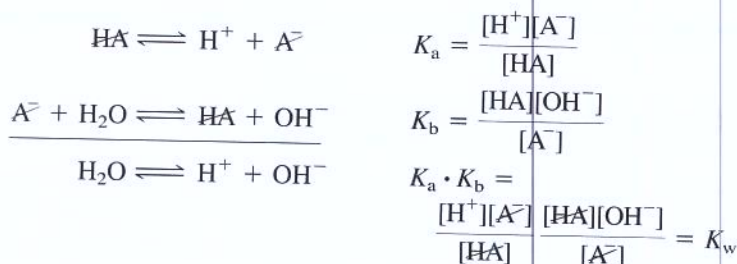
$$H_2\ddot{O}: \;+\; M^{n+} \longrightarrow H_2\ddot{O}{-}M^{n+}$$

Quanto maior a carga do metal, mais ácido ele tenderá a ser. Por exemplo, o valor de K_a para o Fe^{2+} é 4×10^{-10}, porém para o Fe^{3+} é $6{,}5 \times 10^{-3}$. Os cátions com carga +1 possuem acidez insignificante. Agora você pode entender porque soluções de sais metálicos tal como o $Fe(NO_3)_3$ são ácidas.

Relação entre K_a e K_b

Existe uma relação muito importante entre K_a e K_b para um par ácido-base conjugado em solução aquosa. Podemos obter esse resultado com o ácido HA e sua base conjugada A^-.

$$\cancel{HA} \rightleftharpoons H^+ + \cancel{A^-} \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\cancel{A^-} + H_2O \rightleftharpoons \cancel{HA} + OH^- \qquad K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_a \cdot K_b = \frac{[H^+][\cancel{A^-}]}{[\cancel{HA}]}\frac{[\cancel{HA}][OH^-]}{[\cancel{A^-}]} = K_w$$

Quando essas reações são somadas as suas constantes de equilíbrio devem ser multiplicadas, fornecendo, assim, um resultado mais útil:

Relação entre K_a e K_b para o par conjugado:

$$K_a \cdot K_b = K_w \qquad (8\text{-}10)$$

$K_a \cdot K_b = K_w$, para um par ácido-base conjugado, em solução aquosa.

A Equação 8-10 aplica-se a qualquer ácido e sua base conjugada em solução aquosa.

Exemplo **Determinação do K_b para a Base Conjugada**

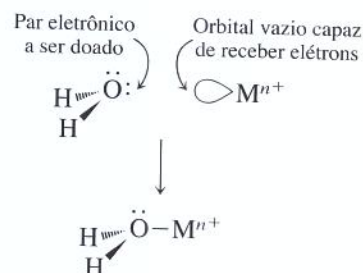
O valor de K_a para o ácido acético é $1{,}75 \times 10^{-5}$ (Reação 8-6). Determine o K_b para o íon acetato.

SOLUÇÃO

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}75 \times 10^{-5}} = 5{,}7 \times 10^{-10}$$

Teste a Você Mesmo O valor de K_a para o íon amônio (NH_4^+) é $5{,}7 \times 10^{-10}$. Encontre o valor de K_b para a amônia (NH_3). (**Resposta:** $1{,}8 \times 10^{-5}$ M)

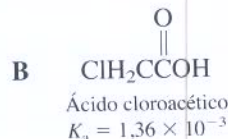
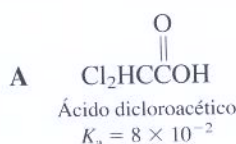
Exemplo **Determinação do K_a para o Ácido Conjugado**

O valor de K_b para a metilamina é $4{,}42 \times 10^{-4}$ (Reação 8-7). Encontre o K_a para o íon metilamônio.

SOLUÇÃO

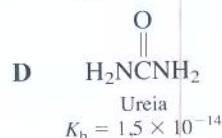
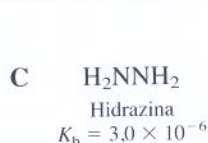
$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{4{,}42 \times 10^{-11}} = 2{,}3 \times 10^{-11}$$

Teste a Você Mesmo O valor de K_b para o íon formiato (HCO_2^-) é $5{,}6 \times 10^{-11}$. Encontre o valor de K_a para o ácido fórmico (HCO_2H). (**Resposta:** $1{,}8 \times 10^{-4}$ M)

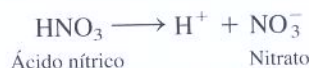
Pergunte a Você Mesmo

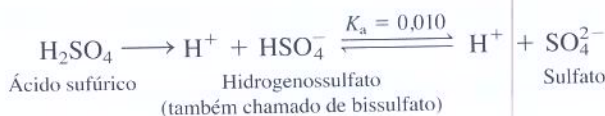
8-C. Qual é o ácido mais forte, **A** ou **B**? Escreva a reação do K_a para cada um deles.

Qual é a base mais forte, **C** ou **D**? Escreva a reação do K_b para cada uma delas.

C H_2NNH_2 — Hidrazina, $K_b = 3{,}0 \times 10^{-6}$

D H_2NCNH_2 (C=O) — Ureia, $K_b = 1{,}5 \times 10^{-14}$

8-4 pH de Ácidos e Bases Fortes

Os principais compostos que tornam a chuva ácida são os ácidos nítrico e sulfúrico, que são ácidos fortes. Cada molécula de um *ácido forte* ou de uma *base forte* quando em solução aquosa se dissocia completamente para fornecer um íon H^+ ou OH^-. O ácido nítrico é um ácido forte, logo a reação

$$\underset{\text{Ácido nítrico}}{HNO_3} \longrightarrow H^+ + \underset{\text{Nitrato}}{NO_3^-}$$

será completa. No caso do ácido sulfúrico, um próton é completamente dissociado, porém o segundo se dissocia apenas parcialmente (dependendo das condições):

$$\underset{\text{Ácido sufúrico}}{H_2SO_4} \longrightarrow H^+ + \underset{\substack{\text{Hidrogenossulfato} \\ \text{(também chamado de bissulfato)}}}{HSO_4^-} \xrightleftharpoons{K_a = 0{,}010} H^+ + \underset{\text{Sulfato}}{SO_4^{2-}}$$

pH de um Ácido Forte

Como o HBr se dissocia completamente, o pH do HBr 0,010 M é

$$pH = -\log[H^+] = -\log(0{,}010) = 2{,}00$$

Ácido: pH < 7
Base: pH > 7

O pH igual a 2 é razoável? (Você deve se fazer esta pergunta sempre ao final de um cálculo.) Sim – porque valores de pH abaixo de 7 são ácidos e valores acima de 7 são básicos.

Exemplo **pH de um Ácido Forte**

Determine o pH de uma solução de $HClO_4$ $4{,}2 \times 10^{-3}$ M.

SOLUÇÃO O $HClO_4$ se dissocia completamente, então $[H^+] = 4{,}2 \times 10^{-3}$ M.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(\underbrace{4{,}2}_{\text{2 algarismos significativos}} \times 10^{-3}) = 2{,}\underbrace{38}_{\text{2 dígitos na mantissa}}$$

E os algarismos significativos? Os dois algarismos significativos na mantissa do logaritmo correspondem aos dois algarismos significativos no número $4{,}2 \times 10^{-3}$.

Teste a Você Mesmo Qual é o pH da solução de HBr 0,055 M? (**Resposta:** 1,26)

Por consistência, nos cálculos dos problemas deste livro *expressaremos os valores de pH de maneira geral com duas casas decimais, indiferentemente ao que seria justificado pelos algarismos significativos envolvidos nos cálculos*. Medidas reais de pH raramente são mais precisas do que ±0,02, muito embora a diferença de pH entre duas soluções possa ser da ordem de ±0,002 unidade de pH.

pH de uma Base Forte

Agora perguntamos, "Qual é o pH de uma solução de KOH $4{,}2 \times 10^{-3}$ M?" A concentração de OH^- é $4{,}2 \times 10^{-3}$ M e podemos calcular a $[H^+]$ da equação de K_w (8-2):

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{4{,}2 \times 10^{-3}} = 2{,}3_8 \times 10^{-12}\ \text{M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(2{,}3_8 \times 10^{-12}) = 11{,}62$$

Mantenha pelo menos um algarismo significativo a mais (ou mesmo todos os números obtidos na calculadora) no decorrer de um cálculo a fim de evitar erros de arredondamento no resultado final.

Aqui está uma pergunta capciosa: Qual é o pH de uma solução de KOH $4{,}2 \times 10^{-9}$ M? Pelo nosso raciocínio anterior, podíamos primeiramente dizer que

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{4{,}2 \times 10^{-9}} = 2{,}3_8 \times 10^{-6}\ \text{M} \Rightarrow \text{pH} = 5{,}62$$

Isto é razoável? Podemos realmente dissolver uma base em água e obter um pH ácido (< 7)? De maneira alguma!

A falácia é que negligenciamos a contribuição da reação $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ no cálculo da concentração de OH^-. A água pura possui OH^- na concentração de 10^{-7} M, que é mais OH^- do que o que adicionamos com a solução de KOH. O pH da água mais o KOH adicionado não pode cair abaixo de 7. O pH de uma solução de KOH $4{,}2 \times 10^{-9}$ M está bem perto de 7. Analogamente, o pH de uma solução de HNO_3 10^{-10} M está muito perto de 7, e não 10. A Figura 8-3 mostra como o pH depende da concentração para um ácido forte e para uma base forte. Em uma solução muito diluída exposta ao ar a química ácido-base do dióxido de carbono dissolvido ($CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$) prevaleceria sobre a adição de ácido ou base.

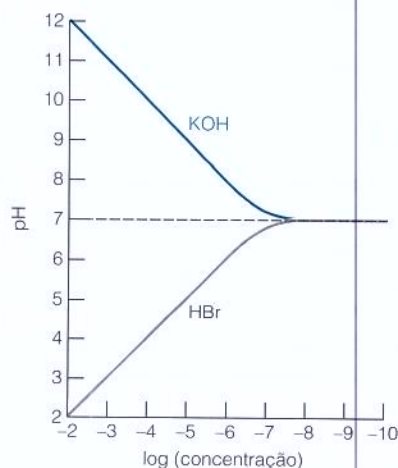



Figura 8-3 pH calculado em função da concentração de um ácido forte e de uma base forte dissolvidos em água.

Água Quase Nunca Produz H^+ na Concentração de 10^{-7} M Nem OH^- na Concentração de 10^{-7} M

Ácidos e bases reprimem a ionização da água como previsto pelo princípio de Le Châtelier.

As concentrações iônicas de H^+ e de OH^- iguais a 10^{-7} M ocorrem *somente* em água extremamente pura sem adição de ácido ou base. Numa solução 10^{-4} M de HBr, por exemplo, o pH é 4. A concentração de OH^- é $K_w/[H^+] = 10^{-10}$ M. Mas a origem da $[OH^-]$ é a dissociação da água. Se a água produz OH^- na concentração de somente 10^{-10} M, ela deve produzir também uma $[H^+]$ de apenas 10^{-10} M, porque temos um H^+ produzido para cada OH^- formado. Numa solução de HBr 10^{-4} M, portanto, a dissociação da água produz OH^- e H^+ ambos na concentração de somente 10^{-10} M.

Pergunta: Quais serão as concentrações de H^+ e OH^- produzidas pela dissociação da H_2O em uma solução de NaOH 10^{-2} M?

Pergunte a Você Mesmo

8-D. **(a)** Qual é o pH de **(i)** HBr $1,0 \times 10^{-3}$ M e de **(ii)** KOH $1,0 \times 10^{-2}$ M?
(b) Calcule o pH de **(i)** HI $3,2 \times 10^{-5}$ M e de **(ii)** LiOH 7,7 mM.
(c) Determine a concentração de H^+ numa solução cujo pH é 4,44.
(d) Determine a $[H^+]$ numa solução de LiOH 7,7 mM. Qual é a origem desse H^+?
(e) Calcule o pH de uma solução $3,2 \times 10^{-9}$ M de hidróxido de tetrametilamônio, $(CH_3)_4N^+OH^-$.

8-5 Ferramentas para Tratar com Ácidos e Bases Fracas

Por analogia com a definição de pH, definimos **p*K*** como o logaritmo negativo de uma constante de equilíbrio. Para a constante de dissociação do ácido na Equação 8-4 e para a constante de dissociação da base na Equação 8-5 podemos escrever

$$pK_a = -\log K_a \qquad pK_b = -\log K_b \qquad (8\text{-}11)$$

Quanto *mais forte* é o ácido, *menor* é o seu pK_a

Ácido mais forte	*Ácido mais fraco*
$K_a = 10^{-4}$	$K_a = 10^{-8}$
$pK_a = 4$	$pK_a = 8$

Entretanto, um ácido com $K_a = 10^{-4}$ ou outro com $K_a = 10^{-8}$ são ambos classificados com ácidos fracos.

Lembre da Equação 8-10 a relação muito importante entre K_a e K_b para um par ácido-base conjugado, que são interrelacionados pelo ganho ou perda de um único próton: $K_a \cdot K_b = K_w$.

Fraco É Conjugado com Fraco

A base conjugada de um ácido fraco é uma base fraca. O ácido conjugado de uma base fraca é um ácido fraco.
Fraco é conjugado com fraco.

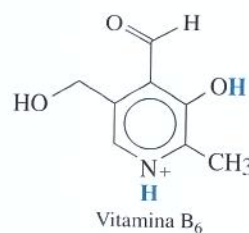
A base conjugada de um ácido fraco é uma base fraca. O ácido conjugado de uma base fraca é um ácido fraco. Considere um ácido fraco, HA, com $K_a = 10^{-4}$. A base conjugada, A^-, possui $K_b = K_w/K_a = 10^{-10}$. Isto é, se HA é um ácido fraco, A^- é uma base fraca. Se o valor de K_a fosse 10^{-5}, o valor de K_b seria 10^{-9}. À medida que HA se torna um ácido mais fraco A^- se torna uma base mais forte (mas nunca uma base forte). Inversamente, quanto maior for a força ácida de HA menor será a força básica de A^-. Entretanto, se A^- e HA são fracos, então os seus conjugados também o serão. Se o ácido HA é forte (como o HCl), sua base conjugada (Cl^-) é *tão* fraca que não consegue manifestar nenhum comportamento básico em água.

Usando o Apêndice B

CH_3NH_2	$CH_3\mathbf{NH_3^+}$
Metilamina	Íon metilamônio

O Apêndice B apresenta constantes de dissociação de ácidos. Cada composto é apresentado em sua forma *totalmente protonada*. A metilamina, por exemplo, é apresentada como $CH_3NH_3^+$, que é na realidade o íon metilamônio. O valor de K_a ($2,26 \times 10^{-11}$), fornecido para a metilamina, é na realidade o K_a para o íon metilamônio. Para determinarmos o valor de K_b, para a metilamina escrevemos $K_b = K_w/K_a = (1,0 \times 10^{-14})/(2,26 \times 10^{-11}) = 4,42 \times 10^{-4}$.

Para bases e ácidos polipróticos vários valores de K_a são dados, começando pelos grupamentos mais ácidos. O fosfato de piridoxila é tabelado em sua forma totalmente protonada, como vemos a seguir:

pK_a	Grupamento	K_a
1,4	POH	0,04
3,44	OH	$3,6 \times 10^{-4}$
6,01	POH	$9,8 \times 10^{-7}$
8,45	NH	$3,5 \times 10^{-9}$

O valor de pK_1 (1,4) é para a dissociação de um dos prótons do grupamento fosfato e o pK_2 (3,44) é para o próton da hidroxila. O terceiro próton mais ácido é o outro próton do grupamento fosfato, para o qual $pK_3 = 6,01$ e o grupamento NH^+ é o menos ácido de todos ($pK_4 = 8,45$).

Vitamina B_6

O fosfato de piridoxila é um derivado da vitamina B_6, que é essencial no metabolismo de aminoácidos em nosso organismo. O Boxe 7-1 discute o desenho de estruturas orgânicas.

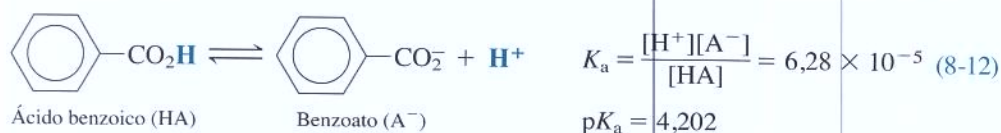
Pergunte a Você Mesmo

8-E. **(a)** Qual ácido é mais forte, com $pK_a = 3$ ou com $pK_a = 4$?
(b) Qual base é mais forte, com $pK_b = 3$ ou com $pK_b = 4$?
(c) Escreva a reação de dissociação ácida para o ácido fórmico, HCO_2H.
(d) Qual é a base conjugada do ácido fórmico?
(e) Escreva a expressão da constante de equilíbrio K_a para o ácido fórmico e procure o seu valor.
(f) Escreva a expressão da constante de equilíbrio K_b para o íon formiato, HCO_2^-.
(g) Determine a constante da base para o íon formiato.

8-6 Equilíbrio dos Ácidos Fracos

Vamos determinar o pH e a composição de uma solução contendo 0,020 0 mol de ácido benzoico em 1,00 L de água.

$$C_6H_5CO_2H \rightleftharpoons C_6H_5CO_2^- + H^+ \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = 6,28 \times 10^{-5} \quad (8\text{-}12)$$

Ácido benzoico (HA) — Benzoato (A^-) — $pK_a = 4,202$

Para cada mol de A^- formado pela dissociação de HA, um mol de H^+ também é formado. Isto é, $[A^-] = [H^+]$. (Para concentrações moderadas de ácidos fracos de força moderada, a contribuição de H^+ a partir do ácido é muito superior à contribuição a partir de $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$.) Chamando a concentração formal de HA de F e usando x para a concentração de H^+, podemos construir uma tabela mostrando as concentrações antes e depois da dissociação do ácido fraco:

	HA	$\rightleftharpoons$	A^-	+	H^+
Concentração inicial	F		0		0
Concentração final	$F - x$		x		x

Colocando-se esses valores na expressão de K_a na Equação 8-12 obtemos:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(x)(x)}{F - x} \quad (8\text{-}13)$$

Substituindo-se os valores $F = 0,020\,0$ e $K_a = 6,28 \times 10^{-5}$ temos:

$$\frac{x^2}{0,020\,0 - x} = 6,28 \times 10^{-5} \quad (8\text{-}14)$$

A primeira etapa na resolução da Equação 8-14 para x é multiplicar ambos os lados por $(0{,}020\,0 - x)$:

$$\frac{x^2}{\cancel{0{,}020\,0 - x}}\cancel{(0{,}020\,0 - x)} = (6{,}28 \times 10^{-5})(0{,}020\,0 - x)$$
$$= (1{,}25_6 \times 10^{-6}) - (6{,}28 \times 10^{-5})x$$

Rearranjando os termos obtém-se uma equação quadrática (na qual a maior potência é x^2):

$$x^2 + (6{,}28 \times 10^{-5})x - (1{,}25_6 \times 10^{-6}) = 0 \qquad (8\text{-}15)$$

A Equação 8-15 tem duas soluções (chamadas de *raízes*) descritas no Boxe 8-1. Uma raiz é positiva e a outra é negativa. Uma vez que a concentração não pode ser negativa, rejeitamos a solução com sinal negativo:

Você deve **verificar sua resposta** colocando-a de volta na Equação 8-13 e observando se a equação é satisfeita.

$$x = 1{,}09 \times 10^{-3}\ \text{M (raiz negativa rejeitada)}$$

A partir do valor de x podemos determinar as concentrações e o pH:

$$[H^+] = [A^-] = x = 1{,}09 \times 10^{-3}\ \text{M}$$
$$[HA] = F - x = 0{,}020\,0 - (1{,}09 \times 10^{-3}) = 0{,}018\,9\ \text{M}$$
$$\text{pH} = -\log x = 2{,}96$$

Por uma questão de uniformidade, expressaremos os valores de pH com duas casas decimais depois da vírgula, independentemente do número de casas decimais fixadas pelos algarismos significativos.

A aproximação $[H^+] \approx [A^-]$ é justificável? A concentração de $[H^+]$ é igual a $1{,}09 \times 10^{-3}$ M, o que significa que $[OH^-] = K_w/[H^+] = 9{,}20 \times 10^{-12}$ M.

Boxe 8-1 Equações Quadráticas

Uma equação quadrática da forma geral $ax^2 + bx + c = 0$ possui duas soluções:

$$x = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \qquad x = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

As soluções da Equação 8-15

$$\underbrace{(1)}_{a\,=\,1}[H^+]^2 + \underbrace{(6{,}28 \times 10^{-5})}_{b\,=\,6{,}28 \times 10^{-5}}[H^+] \underbrace{- (1{,}25_6 \times 10^{-6})}_{c\,=\,-1{,}25_6 \times 10^{-6}} = 0$$

são

$$[H^+] = \frac{-(6{,}28 \times 10^{-5}) + \sqrt{(6{,}28 \times 10^{-5})^2 - 4(1)(-1{,}25_6 \times 10^{-6})}}{2(1)} = 1{,}09 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

e

$$[H^+] = \frac{-(6{,}28 \times 10^{-5}) - \sqrt{(6{,}28 \times 10^{-5})^2 - 4(1)(-1{,}25_6 \times 10^{-6})}}{2(1)} = -1{,}09 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

Uma vez que a concentração de $[H^+]$ não pode ser negativa, rejeitamos a solução com sinal negativo e escolhemos $1{,}09 \times 10^{-3}$ M como a resposta correta.

Quando você resolver uma equação quadrática conserve todos os algarismos fornecidos pela sua calculadora durante as operações, porque senão erros graves de arredondamento podem ocorrer em alguns casos. Alternativamente, você pode criar uma planilha de cálculo para resolver equações quadráticas (Problema 8-36) e utilizá-la frequentemente.

Em alguns casos a equação $x^2/(F - x) = K$ é de fácil resolução. Se $x \ll F$, então x pode ser desprezado, quando comparado com o valor de F, e o denominador pode assim ser simplificado restando somente F. Nesse caso, a solução é $x \approx \sqrt{KF}$. Se $K < 10^{-4}$ F, então o erro na aproximação $x \approx \sqrt{KF}$ é < 0,5%.

$$[H^+] \text{ da dissociação do HA} = [A^-] \text{ da dissociação do HA} = 1{,}09 \times 10^{-3}\ M$$
$$[H^+] \text{ da dissociação da } H_2O = [OH^-] \text{ da dissociação da } H_2O = 9{,}20 \times 10^{-12}\ M$$

Em uma solução de um ácido fraco, o H^+ presente é quase totalmente proveniente do HA e não da H_2O.

A suposição de que o H^+ é proveniente principalmente do HA é excelente, uma vez que $1{,}09 \times 10^{-3}$ M >> $9{,}20 \times 10^{-12}$ M.

Grau de Dissociação

Qual é a fração de HA dissociado (o grau de dissociação)? Se a concentração total do ácido (= [HA] + [A^-]) é 0,020 0 M e a concentração de A^- é $1{,}09 \times 10^{-3}$ M, então o *grau de dissociação* é

Grau de dissociação de um ácido:
$$\frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = \frac{1{,}09 \times 10^{-3}}{0{,}020\,0} = 0{,}054 \qquad (8\text{-}16)$$

O ácido é, de fato, um ácido fraco. Ele está somente 5,4% dissociado.

A Figura 8-4 compara o grau de dissociação de dois ácidos fracos em função da concentração formal. À medida que a solução se torna mais diluída o grau de dissociação aumenta. O ácido mais forte possui um grau de dissociação mais elevado em toda a faixa de concentração. A Demonstração 8-2 compara as propriedades dos ácidos fortes e fracos.

Figura 8-4 O grau de dissociação de um ácido fraco aumenta à medida que o ácido é diluído. O ácido mais forte está mais dissociado do que o ácido mais fraco em todas as concentrações. (O ácido com pK_a = 3,45 é mais forte do que o ácido com pK_a = 4,20.)

A Essência de um Problema de Ácido Fraco

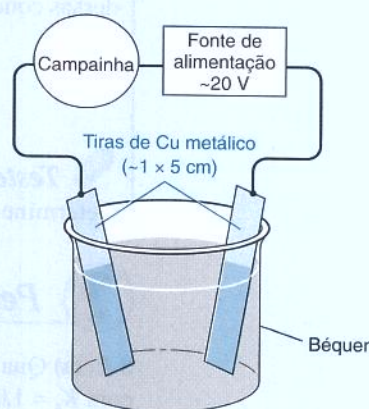
Quando lidar com um ácido fraco você deve reconhecer imediatamente que $[H^+] \approx [A^-] = x$ e prosseguir para montar e resolver a seguinte equação

Equação para ácidos fracos:
$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{F - x} = K_a \qquad (8\text{-}17)$$

onde F é a concentração formal de HA. A aproximação $[H^+] \approx [A^-]$ será ruim somente se o ácido estiver muito diluído ou se for muito fraco, nenhum dos quais consitui um problema prático.

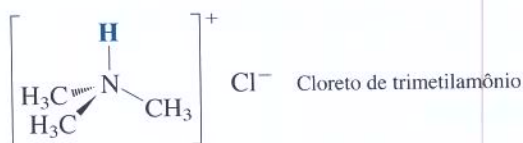
Demonstração 8-2 Condutividade Elétrica de Eletrólitos Fracos

A condutividade elétrica relativa de ácidos fortes ou fracos está diretamente relacionada aos seus diferentes graus de dissociação em solução aquosa. Para demonstrar experimentalmente a condutividade elétrica utilizamos uma campainha piezelétrica de alarme, da firma americana Radio Shack. No entanto, qualquer tipo de campainha ou de lâmpada pode ser usada nesse experimento. A voltagem (diferença de potencial elétrico) a ser aplicada dependerá da campainha ou da lâmpada escolhida.

Quando uma solução condutora é colocada no béquer a campainha soa. Primeiramente mostre que a água destilada e uma solução de sacarose não são condutoras. As soluções de eletrólitos fortes, como NaCl ou HCl, são condutoras. Compare os eletrólitos fortes e fracos, demonstrando que uma solução 1 mM de HCl causa um som forte, enquanto no caso de uma solução 1 mM de ácido acético um som fraco ou nenhum som é obtido. Com ácido acético 10 mM o volume sonoro varia notavelmente à medida que os eletrodos vão sendo afastados um do outro, dentro do béquer.

Dispositivo para demonstração da condutividade de soluções eletrolíticas.

Exemplo **Determinação do pH de um Ácido Fraco**

Determine o pH da solução 0,100 M de cloreto de trimetilamônio.

$$\left[(CH_3)_3N-\mathbf{H}\right]^+ \; Cl^-$$ Cloreto de trimetilamônio

SOLUÇÃO Inicialmente devemos perceber que sais desse tipo se encontram *completamente dissociados*, produzindo os íons $(CH_3)_3NH^+$ e Cl^-. Então reconhecemos que o íon trimetilamônio é um ácido fraco, sendo o ácido conjugado da trimetilamina, $(CH_3)_3N$, uma base fraca. O Cl^- não possui propriedades básicas e nem ácidas e deve ser ignorado. No Apêndice B encontramos o íon trimetilamônio listado com o nome trimetilamina, mas representado como o íon trimetilamônio. O valor do pK_a é 9,799, então,

$$K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-9{,}799} = 1{,}59 \times 10^{-10}$$

A partir desse ponto, o problema torna-se simples de ser resolvido:

$$\underset{F-x}{(CH_3)_3N\mathbf{H}^+} \overset{K_a}{\rightleftharpoons} \underset{x}{(CH_3)_3N} + \underset{x}{\mathbf{H}^+}$$

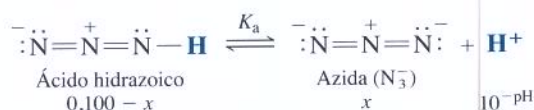
$$\frac{x^2}{0{,}100 - x} = 1{,}59 \times 10^{-10}$$

$$x = 3{,}99 \times 10^{-6}\ M \Rightarrow pH = -\log(3{,}99 \times 10^{-6}) = 5{,}40$$

Teste a Você Mesmo Qual é o pH de uma solução 0,010 M de nitrato de dimetilamônio? (**Resposta:** 6,39)

Exemplo **Determinando o pK_a de um Ácido Fraco**

Uma solução 0,100 M de ácido hidrazoico tem pH = 2,83. Determine o pK_a para esse ácido.

$$\underset{\substack{\text{Ácido hidrazoico}\\ 0{,}100 - x}}{:\ddot{N}^-=\overset{+}{N}=\ddot{N}-\mathbf{H}} \overset{K_a}{\rightleftharpoons} \underset{\substack{\text{Azida } (N_3^-)\\ x}}{:\ddot{N}^-=\overset{+}{N}=\ddot{N}:^-} + \underset{10^{-pH}}{\mathbf{H}^+}$$

SOLUÇÃO Sabemos que $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-2{,}83} = 1{,}48 \times 10^{-3}$ M. Uma vez que $[N_3^-] = [H^+]$ nessa solução, $[N_3^-] = 1{,}48 \times 10^{-3}$ M e $[HN_3] = 0{,}100 - 1{,}48 \times 10^{-3} = 0{,}098\ 5$ M. A partir dessas concentrações, calculamos o K_a e o pK_a:

$$K_a = \frac{[N_3^-][H^+]}{[HN_3]} = \frac{(1{,}4_8 \times 10^{-3})^2}{0{,}098\ _5} = 2{,}2_2 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow pK_a = -\log(2{,}2_2 \times 10^{-5}) = 4{,}65$$

Teste a Você Mesmo Uma solução 0,063 M de hidroxibenzeno tem pH = 5,60. Determine o pK_a para esse ácido. (**Resposta:** 10,00)

Pergunte a Você Mesmo

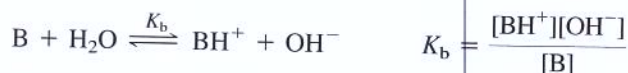
8-F. **(a)** Qual é o pH e o grau de dissociação de uma solução 0,100 M de um ácido fraco HA com $K_a = 1{,}00 \times 10^{-5}$?

(b) Uma solução 0,045 0 M de HA tem pH de 2,78. Determine o pK_a para o HA.

(c) Uma solução 0,045 0 M de HA está 0,60% dissociado. Determine o pK_a para o HA.

8-7 Equilíbrio de Bases Fracas

O tratamento dado às bases fracas é praticamente o mesmo que foi efetuado com os ácidos fracos.

$$B + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} BH^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Quase todo o OH^- é proveniente da reação $B + H_2O$, e poucos íons OH^- são resultantes da dissociação da H_2O. Considerando $[OH^-] = x$, podemos também fazer $[BH^+] = x$, pois um BH^+ é produzido para cada OH^-. Estabelecendo $F = [B] + [BH^+]$, podemos escrever

$$[B] = F - [BH^+] = F - x$$

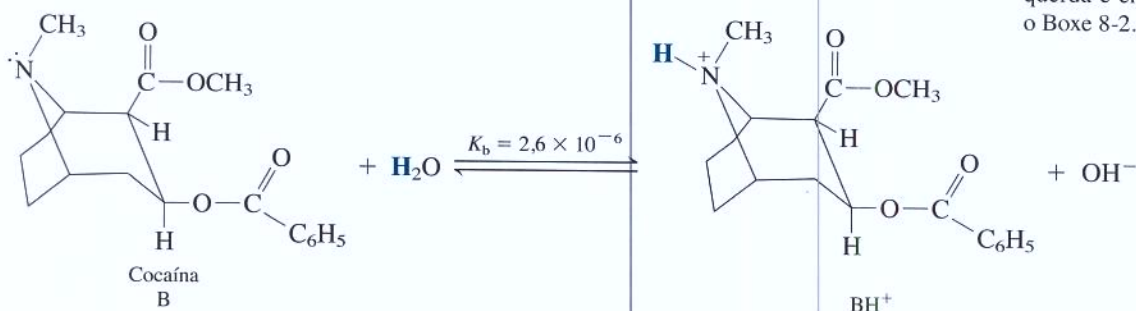
Substituindo esses valores na expressão de equilíbrio K_b, temos

Equação para base fraca:
$$\frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{x^2}{F - x} = K_b \qquad (8\text{-}18)$$

Um problema envolvendo uma base fraca possui o mesmo cálculo algébrico que um problema de um ácido fraco, exceto que $K = K_b$ e $x = [OH^-]$.

que se assemelha bastante a um problema de ácido fraco, com a exceção de que agora $x = [OH^-]$.

Exemplo Determinação do pH de uma Base Fraca

Determine o pH de uma solução 0,037 2 M de cocaína, uma base fraca comumente encontrada:

A forma da cocaína mostrada à esquerda é chamada de "crack". Veja o Boxe 8-2.

$$\text{Cocaína (B)} + H_2O \overset{K_b = 2{,}6 \times 10^{-6}}{\rightleftharpoons} BH^+ + OH^- \qquad (8\text{-}19)$$

CH$_3$ O N C—OCH$_3$ H O O—C C$_6$H$_5$ H
Cocaína
B

H CH$_3$ + N O C—OCH$_3$ H O O—C C$_6$H$_5$ H
BH$^+$

SOLUÇÃO Representando a cocaína como B, formulamos o problema como é visto a seguir:

$$\underset{0{,}037\,2 - x}{B} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{BH^+} + \underset{x}{OH^-}$$

$$\frac{x^2}{0{,}037\,2 - x} = 2{,}6 \times 10^{-6} \Rightarrow x = 3{,}1_0 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

Como $x = [OH^-]$, podemos escrever

$$[H^+] = K_w/[OH^-] = (1{,}0 \times 10^{-14})/(3{,}1_0 \times 10^{-4}) = 3{,}2_2 \times 10^{-11}\ \text{M}$$
$$pH = -\log [H^+] = 10{,}49$$

Este é um pH condizente com o de uma base fraca.

Questão Qual a concentração de OH^- que é produzida pela dissociação de H_2O nesta solução? É justificável desprezarmos a dissociação da água como uma fonte de OH^-?

Teste a Você Mesmo Determine o pH de uma solução 0,010 M de morfina, outra base fraca com $K_b = 1{,}6 \times 10^{-6}$. (**Resposta:** 10,10)

Qual a fração de cocaína que reagiu com a água?

Grau de associação de uma base:
$$\frac{[BH^+]}{[BH^+] + [B]} = \frac{3{,}1_0 \times 10^{-4}}{0{,}037\,2} = 0{,}008\,3 \qquad (8\text{-}20)$$

porque $[BH^+] = [OH^-] = 3{,}1 \times 10^{-4}$ M. Somente 0,83% da base reagiram.

Ácidos e Bases Conjugados – Revisão

A base conjugada de um ácido fraco é uma base fraca, e **o ácido conjugado de uma base fraca é um ácido fraco**. A relação extremamente importante entre as constantes de equilíbrio para um par conjugado ácido-base é

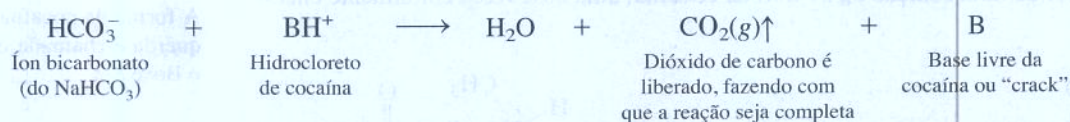
HA e A^- são um par conjugado ácido-base, assim como BH^+ e B também são.

Boxe 8-2 De Cinco Você Conseguirá Dez: Cocaína Crack

A cocaína é um pó branco cristalino obtido na forma de sal de hidrocloreto, BH^+Cl^-, conforme a Reação 8-19, extraído das folhas de coca. Nos anos 1980 os traficantes de drogas descobriram o valor superior da forma da base livre da cocaína, ou "crack" (Estrutura B da Reação 8-19). O "crack" é solúvel em solventes orgânicos e em membranas celulares, funde a 98ºC e tem pressão de vapor moderada. O hidrocloreto iônico é solúvel em água (mas não em membranas celulares), funde a 195ºC e tem pressão de vapor menor. Sua ação fisiológica é mais lenta do que a do "crack".

A base livre é obtida através da reação do hidrocloreto com bicarbonato de sódio:

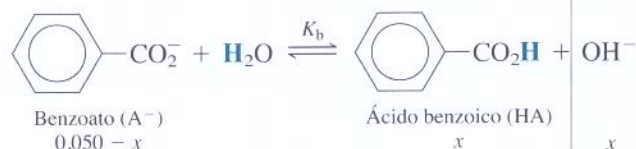
Folhas secas de coca, um arbusto nativo dos Andes, são fonte de cocaína e outros alcaloides. [© blickwinkel/Alamy.]

$$\underset{\substack{\text{Íon bicarbonato}\\ (\text{do } NaHCO_3)}}{HCO_3^-} + \underset{\substack{\text{Hidrocloreto}\\ \text{de cocaína}}}{BH^+} \longrightarrow H_2O + \underset{\substack{\text{Dióxido de carbono é}\\ \text{liberado, fazendo com}\\ \text{que a reação seja completa}}}{CO_2(g)\uparrow} + \underset{\substack{\text{Base livre da}\\ \text{cocaína ou "crack"}}}{B}$$

O resíduo da reação é seco sob uma lâmpada de aquecimento e então partido em pequenas "pedras". Essas pedras, quando fumadas em um cachimbo, produzem estalos como se algo estivesse se partindo, origem do nome "crack" (do inglês quebrar, partir).

A diferença observada entre as formas ácida e base livre da cocaína é evidente devido às diferentes penas atribuídas à posse da droga. Nos Estados Unidos a posse de 0,5 a 5 *quilogramas* da forma ácida da cocaína conduz a uma sentença de 5 a 40 anos, enquanto 5 a 50 *gramas* da forma de base livre da cocaína conduzem às mesmas sentenças. A pessoa que escreveu o projeto de lei em 1986 que criou essas sentenças desiguais afirmou, em 2006, que esta foi "uma das mais injustas leis aprovadas em tempos recentes".[4] Ele agora acredita que as penas para posse do "crack" ou do hidrocloreto devam ser iguais e que o governo federal deveria focar o combate e as ações judiciais contra os grandes distribuidores de drogas.

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

A Reação 8-12 apresentava o ácido benzoico, representado como HA. Considere agora uma solução 0,050 M de benzoato de sódio, Na^+A^-, que contém, portanto, a base conjugada do ácido benzoico. Quando este sal é dissolvido em água ele se dissocia em Na^+ e A^-. O Na^+ não reage com a água, porém o A^- é uma base fraca:

$$\underset{\substack{\text{Benzoato } (A^-)\\ 0{,}050 - x}}{C_6H_5{-}CO_2^-} + \mathbf{H}_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} \underset{\substack{\text{Ácido benzoico (HA)}\\ x}}{C_6H_5{-}CO_2\mathbf{H}} + \underset{x}{OH^-}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a\,(\text{para o ácido benzoico})} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{6{,}28 \times 10^{-5}} = 1{,}5_9 \times 10^{-10}$$

Para determinar o pH dessa solução, escrevemos

$$\frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{x^2}{0{,}050 - x} = 1{,}5_9 \times 10^{-10} \Rightarrow x = [OH^-] = 2{,}8 \times 10^{-6}\ M$$

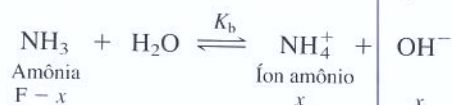
$$[H^+] = K_w/[OH^-] = 3{,}5 \times 10^{-9}\ M \Rightarrow pH = 8{,}45$$

Este é um valor de pH condizente com o de uma solução de uma base fraca.

Exemplo **Um Problema de Base Fraca**

Determine o pH de uma solução de amônia 0,10 M.

SOLUÇÃO Quando a amônia é dissolvida em água, sua reação é

$$\underset{\substack{\text{Amônia}\\ F-x}}{NH_3} + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} \underset{\substack{\text{Íon amônio}\\ x}}{NH_4^+} + \underset{x}{OH^-}$$

No Apêndice B encontramos o íon amônio, NH_4^+, listado após a amônia. O K_a para o íon amônio é $5{,}9 \times 10^{-10}$. Portanto, o K_b para a NH_3 é

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{5{,}69 \times 10^{-10}} = 1{,}7_6 \times 10^{-5}$$

Para encontrar o pH da solução de NH_3 0,10 M, escrevemos e resolvemos a equação

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{0{,}10 - x} = K_b = 1{,}7_6 \times 10^{-5}$$

$$x = [OH^-] = 1{,}3_2 \times 10^{-3}\ M$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = 7{,}5_9 \times 10^{-12}\ M \Rightarrow pH = -\log[H^+] = 11{,}12$$

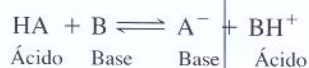
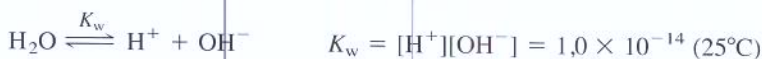
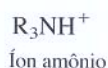
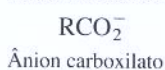
Teste a Você Mesmo Determine o pH de uma solução 5,0 mM de dietilamina. (**Resposta:** 11,25)

Pergunte a Você Mesmo

8-G. **(a)** Quais são o pH e o grau de associação de uma solução de uma base fraca com $K_b = 1{,}00 \times 10^{-5}$?

(b) Uma solução 0,10 M de uma base tem pH = 9,28. Determine o K_b.

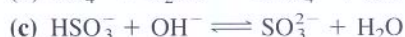
(c) Uma solução 0,10 M de uma base está 2,0% associada. Determine o K_b.

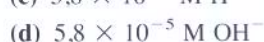
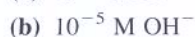
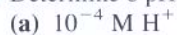
Equações Importantes

Ácidos e bases conjugados	$\underset{\text{Ácido}}{HA} + \underset{\text{Base}}{B} \rightleftharpoons \underset{\text{Base}}{A^-} + \underset{\text{Ácido}}{BH^+}$	
Autoprotólise da água	$H_2O \overset{K_w}{\rightleftharpoons} H^+ + OH^-$	$K_w = [H^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$ (25°C)
Determinação da $[OH^-]$ a partir da $[H^+]$	$[OH^-] = K_w/[H^+]$	
Definição de pH	$pH = -\log[H^+]$ (Esta relação é apenas aproximada – porém é a única que utilizamos neste livro.)	
Constante de dissociação (ou ionização) do ácido	$HA \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H^+ + A^-$	$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$
Constante de dissociação (ou ionização) da base	$B + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} BH^+ + OH^-$	$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$
Relação entre K_a e K_b para um par conjugado ácido-base	$K_a \cdot K_b = K_w$	
Ácidos fracos mais comuns	RCO_2H Ácido carboxílico	R_3NH^+ Íon amônio
Bases fracas mais comuns	RCO_2^- Ânion carboxilato	R_3N Amina
Definição de pK	$pK_a = -\log K_a$	$pK_b = -\log K_b$

Equilíbrio de ácidos fracos	$\underset{F-x}{HA} \overset{K_a}{\rightleftharpoons} \underset{x}{H^+} + \underset{x}{A^-} \quad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{F-x}$ (F = concentração formal do ácido fraco ou da base fraca)
Equilíbrio de bases fracas	$\underset{F-x}{B} + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} \underset{x}{BH^+} + \underset{x}{OH^-} \quad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{x^2}{F-x}$
Grau de dissociação do HA	$\text{Grau de dissociação} = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]}$
Grau de associação de B	$\text{Grau de associação} = \frac{[BH^+]}{[BH^+] + [B]}$

Termos Importantes

ácido
ácido carboxílico
ácido forte
ácido fraco
amina
ânion carboxilato
autoprotólise
base
base forte
base fraca
constante de dissociação (ou ionização) do ácido
constante de hidrólise da base
íon amônio
íon hidrônio
neutralização
par ácido-base conjugado
pH
pK
sal
solução ácida
solução básica

Problemas

8-1. Identifique os pares ácido-base conjugados nas seguintes reações:
(a) $CN^- + HCO_2H \rightleftharpoons HCN + HCO_2^-$
(b) $PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$
(c) $HSO_3^- + OH^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_2O$

8-2. Uma solução é *ácida* se ________________. Uma solução é *básica* se ________________.

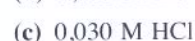
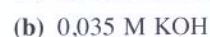
8-3. Determine o pH de uma solução contendo
(a) 10^{-4} M H^+
(b) 10^{-5} M OH^-
(c) $5{,}8 \times 10^{-4}$ M H^+
(d) $5{,}8 \times 10^{-5}$ M OH^-

8-4. A concentração de H^+ no seu sangue é $3{,}5 \times 10^{-8}$ M.
(a) Qual é o pH do sangue?
(b) Determine a concentração de OH^- no sangue.

8-5. O ácido sulfúrico é o principal componente ácido presente na chuva ácida. O pH médio da chuva do sul da Noruega no ano de 2000 foi 4,6. Que concentração de H_2SO_4 produzirá esse valor de pH de acordo com a reação $H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$?

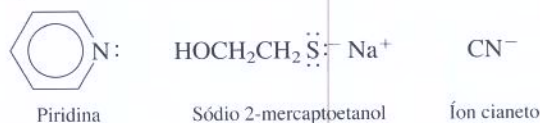
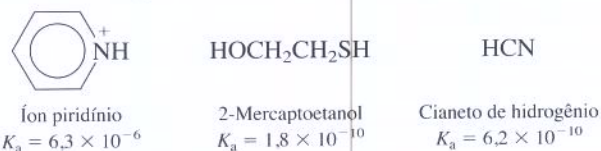
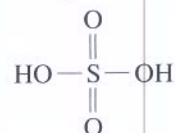
8-6. Uma solução ácida contendo La^{3+} 0,010 M é tratada com NaOH até que o $La(OH)_3$ precipite. Use o produto da solubilidade do $La(OH)_3$ para determinar a concentração de OH^- quando o La^{3+} precipita. Em que pH isso ocorre?

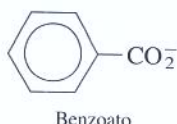
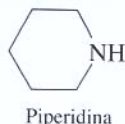
8-7. Faça uma lista dos ácidos e bases fortes mais comuns. Memorize essa lista.

8-8. Escreva as fórmulas e os nomes de duas classes de ácidos fracos e duas classes de bases fracas.

8-9. Calcule a concentração de H^+ e o pH das seguintes soluções:
(a) 0,010 M HNO_3
(b) 0,035 M KOH
(c) 0,030 M HCl
(d) 3,0 M $HClO_4$
(e) 0,010 M $[(CH_3)_4N^+]OH^-$
Hidróxido de tetrametilamônio

8-10. (a) Escreva a reação de dissociação ácida para o ácido tricloroacético, Cl_3CCO_2H ($K_a = 0{,}3$), para o íon anilínio e para o Cu^{2+} ($K_a = 3 \times 10^{-8}$).

(b) Qual dos três é o ácido mais forte?

8-11. (a) Escreva as reações do K_b para a piridina, o sódio 2-mercaptoetanol e o íon cianeto.

O H^+ se liga ao S no sódio 2-mercaptoetanol e ao C no íon cianeto.
(b) Os valores de K_a para os ácidos conjugados são apresentados a seguir. Qual base da parte (a) é a mais forte?

8-12. Escreva a reação de autoprotólise do H_2SO_4, cuja estrutura é

8-13. Escreva as reações do K_b para a piperidina e para o íon benzoato.

Piperidina Benzoato

8-14. O ácido hipocloroso possui a estrutura H—O—Cl. Escreva a reação de hidrólise da base do hipoclorito, OCl^-. Sabendo que o K_a para o HOCl é $3,0 \times 10^{-8}$, determine o K_b para o hipoclorito.

8-15. Calcule o pH de uma solução de $Mg(OH)_2$ $3,0 \times 10^{-5}$ M que se dissocia completamente formando Mg^{2+} e OH^-.

8-16. Determine a concentração de H^+ em uma solução cujo pH é 11,65.

8.17. Determine o pH e o grau de dissociação de uma solução 0,010 0 M do ácido fraco HA que tem $K_a = 1,00 \times 10^{-4}$.

8.18. Determine o pH e o grau de dissociação em uma solução 0,150 M de hidroxibenzeno (também chamado de fenol).

8-19. Calcule o pH de uma solução 0,085 0 M de brometo de piridínio, $C_5H_5NH^+Br^-$. Determine as concentrações de piridina (C_5H_5N), do íon piridínio ($C_5H_5NH^+$) e do Br^- em solução.

8-20. Calcule o pH de uma solução de $Zn(NO_3)_2$ 0,10 M que se dissolve formando Zn^{2+} 0,10 M ($pK_a = 9,0$) e NO_3^- 0,20 M.

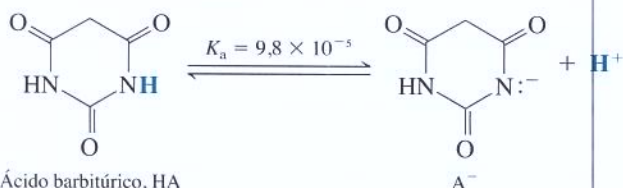
8-21. Uma solução 0,100 M do ácido fraco HA tem um pH de 2,36. Calcule o pK_a para o HA.

8-22. Uma solução 0,022 2 M de HA está 0,15% dissociado. Calcule o pK_a para este ácido.

8-23. Determine o pH e as concentrações de $(CH_3)_3N$ e de $(CH_3)_3NH^+$ em uma solução 0,060 M de cloreto de trimetilamônio.

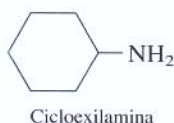
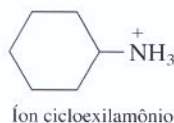
8-24. Calcule o pH e o grau de dissociação da solução **(a)** $10^{-2,00}$ M e **(b)** $10^{-10,00}$ M de ácido barbitúrico.

$$\text{HA} \underset{}{\overset{K_a = 9,8 \times 10^{-5}}{\rightleftharpoons}} \text{A}^- + \text{H}^+$$

Ácido barbitúrico, HA A⁻

8-25. $BH^+ClO_4^-$ é um sal formado a partir da base B ($K_b = 1,00 - 10^{-4}$) e ácido perclórico. O sal se dissocia em BH^+, que é um ácido fraco, e ClO_4^-, que não é nem um ácido nem uma base. Determine o pH de solução 0,100 M de $BH^+ClO_4^-$.

8-26. Determine o K_a para o íon cicloexilamônio e K_b para a cicloexilamina.

$\overset{+}{NH_3}$ NH_2

Íon cicloexilamônio Cicloexilamina

8-27. Escreva a reação química cuja constante de equilíbrio é **(a)** K_b para o 2-aminoetanol e **(b)** K_a para o hidrobrometo de 2-aminoetanol

$HOCH_2CH_2NH_2$ (2-aminoetanol) $HOCH_2CH_2NH_3^+Br^-$ (Hidrobrometo de 2-aminoetanol)

8-28. Determine o pH e as concentrações de $(CH_3)_3N$ e de $(CH_3)_3NH^+$ em uma solução 0,060 M de trimetilamina.

8-29. Calcule o pH e o grau de associação de soluções $1,00 \times 10^{-1}$, $1,00 \times 10^{-2}$ e $1,00 \times 10^{-12}$ M de acetato de sódio.

8-30. Determine o pH de NaCN 0,050 M.

8-31. Determine o pH e o grau de associação de NaOCl 0,026 M.

8-32. Se uma solução 0,030 M de uma base tem pH = 10,50, determine K_b para a base.

8-33. Em uma solução 0,030 M de uma base, 0,27% de B sofreram hidrólise para formar BH^+. Determine K_b para a base.

8-34. O odor (e o gosto) de peixe é devido a compostos da classe das aminas. Sugira uma razão do porquê da adição de suco de limão (que é ácido) reduzir o "odor" de peixe.

8-35. Cr^{3+} tem $pK_a = 3,80$. Determine o pH de solução 0,010 M de $Cr(ClO_4)_3$. Qual é a fração de cromo que se encontra na forma $Cr(H_2O)_{w-1}(OH)^{2+}$?

8-36. Crie uma planilha de cálculo para resolver a equação $x^2/(F - x) = K$ utilizando a fórmula para a determinação das raízes da equação quadrática. Os dados de entrada são F e K. O resultado é aquele que fornece um valor positivo de x. Use sua planilha para verificar sua resposta para o item **(a)** do problema Pergunte a Você Mesmo 8-F.

8-37. ATINGIR META do *Excel*. Resolva a equação $x^2/(F - x) = K$ utilizando a rotina ATINGIR META descrita no Problema 6-24. Escolha um valor de x na célula A4 e calcule o valor correspondente de $x^2/(F - x)$ na célula B4. Use a rotina ATINGIR META para variar o valor de x até que $x^2/(F - x)$ seja igual a K. Use sua planilha para verificar sua resposta para o item **(a)** do problema Pergunte a Você Mesmo 8-F.

	A	B
1	Usando ATINGIR META do Excel	
2		
3	x	x^2/(F-x)
4	0,01	1,11E-03
5	F =	
6	0,1	

Como Você Faria Isso?

8-38. *pH médio ponderado de precipitações pluviométricas*. Os seguintes dados foram reportados para as chuvas ocorridas sobre o aeroporto da Filadélfia em 1990:

Estação	Precipitação (cm)	pH médio ponderado
Inverno	17,3	4,40
Primavera	30,5	4,68
Verão	17,8	4,68
Outono	14,7	5,10

Sugira um procedimento para calcular o pH médio para o ano inteiro, que seria o pH observado se toda a chuva do ano tivesse sido armazenada em um mesmo tanque.

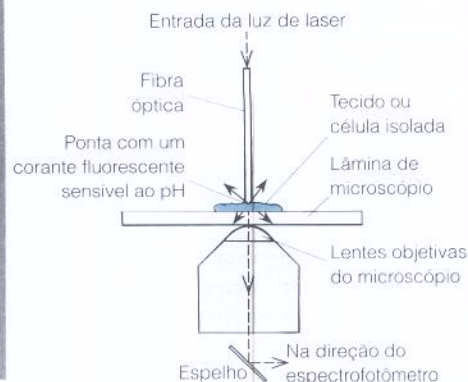
Notas e Referências

1. Para "A Demonstration of Acid Rain and Lake Acidification: Wet Deposition of Sulfur Dioxide", veja L. M. Gross, *J. Chem. Ed.*, **2003**, *80*, 39.

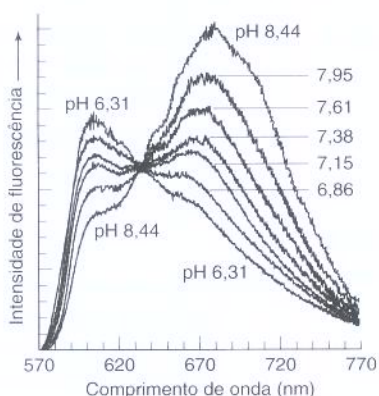
2. Para demonstrações relacionadas, veja S.-J. Kang e E.-H. Ryu, "Carbon Dioxide Fountain", *J. Chem. Ed.*, **2007**, *84*, 1671; M. D. Alexander, "The Ammonia Smoke Fountain", *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 210.

3. http:/www.dea.gov/pubs/abuse/1-csa.htm#penalties, U.S. Department of Justice, Drug Enforcement Administration.

4. E. E. Sterling, "Take Another Crack at That Cocaine Law", *Los Angeles Times*, 13 de novembro de 2006, p. A17.

Medindo o pH no Interior de Uma Única Célula

Micrografia mostrando a luz emitida da ponta de uma fibra óptica inserida em um embrião de rato. O espectro de emissão depende do pH do fluido que envolve a fibra. Antes do desenvolvimento desse método microscópico 1000 embriões tinham que ser homogeneizados para uma única medida. [Cortesia de R. Kopelman e W. Tan, University of Michigan.]

Uma engenhosa e sofisticada fibra óptica contendo um corante fluorescente sensível ao pH em sua ponta pode ser usada para medir o H no interior de embriões e até mesmo de células isoladas.[1] A fibra é inserida na amostra e a luz de laser atravessa a fibra. As moléculas do corante na ponta da fibra absorvem a luz de laser e, então, emitem fluorescência cujo espectro depende do pH do meio circundante. O pH é um dos fatores de controle mais importantes nas velocidades e na termodinâmica de todo processo biológico.

Espectros mostrando como a fluorescência depende do pH. A razão entre a intensidade do pico próximo a 680 nanômetros e a intensidade do pico próximo a 600 nanômetros é sensível a mudanças de pH na faixa fisiológica em torno de pH 7. [De A. Song, S. Parus e R. Kopelman, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 863.]

Idade do embrião (dias)	pH[a]
10	7,51 ± 0,035
11	7,40 ± 0,026
12	7,31 ± 0,021

a. Medido em sete embriões.

CAPÍTULO 9

Tampões

Uma *solução tamponada resiste a uma mudança de pH quando pequenas quantidades de ácidos ou bases são adicionados ou quando ocorre uma diluição*. Um **tampão** é uma mistura de um ácido fraco e sua base conjugada.

Os bioquímicos têm um interesse particular em tampões porque o funcionamento dos sistemas biológicos depende muito do pH. Por exemplo, a Figura 9-1 mostra como a velocidade de uma determinada reação catalisada por enzima varia com o pH. *Enzimas* são proteínas que *catalisam* (aumentam a velocidade de) determinadas reações químicas. Para que um organismo sobreviva ele tem que controlar o pH de cada compartimento subcelular, de tal forma que cada uma de suas reações catalisadas por enzimas ocorra a uma velocidade apropriada.

Figura 9-1 Dependência da velocidade de clivagem de uma ligação amida por meio da enzima quimotripsina em função do pH. A velocidade próxima a pH 8 é duas vezes maior do que a velocidade em pH 7 ou 9. A quimotripsina ajuda a digestão de proteínas no intestino. [M. L. Bender, G. E. Clement, F. J. Kézdy e H. A. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3680.]

9-1 O que Misturamos É o que Obtemos

Se misturarmos A mols de um ácido fraco com B mols de sua base conjugada, o número de mols de ácido fica próximo a A e o número de mols da base permanece próximo a B. Muito poucas reações ocorrem para mudar uma ou outra concentração.

Para compreender a razão disso veja as reações de K_a e de K_b em termos do princípio de Le Châtelier. Considere um ácido com $pK_a = 4{,}00$ e sua base conjugada com $pK_b = 10{,}00$. Vamos calcular a fração de ácido que se dissocia numa solução de HA 0,100 M.

$$\underset{0{,}100 - x}{\mathrm{HA}} \overset{K_a}{\rightleftharpoons} \underset{x}{\mathrm{H^+}} + \underset{x}{\mathrm{A^-}} \qquad pK_a = 4{,}00$$

$$\frac{x^2}{F - x} = K_a = 1{,}0 \times 10^{-4} \Rightarrow x = 3{,}1 \times 10^{-3}\ \mathrm{M}$$

$$\text{fração de dissociação} = \frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{A^-}] + [\mathrm{HA}]} = \frac{x}{F} = 0{,}031$$

$$\begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \| \\ \mathrm{RC{-}\!\!\!\!+\!NHR'} \end{array}$$

Ligação amida

F é a concentração formal de HA, que é 0,100 M neste exemplo.

O ácido está somente 3,1% dissociado nessas condições.

Em uma solução contendo 0,100 mol de A^- dissolvidos em 1,00 L, a extensão da reação de A^- com a água é ainda menor:

$$\underset{0{,}100 - x}{\mathrm{A^-}} + \mathrm{H_2O} \overset{K_b}{\rightleftharpoons} \underset{x}{\mathrm{HA}} + \underset{x}{\mathrm{OH^-}} \qquad pK_b = 10{,}00$$

$$\frac{x^2}{F - x} = K_b = 1{,}0 \times 10^{-10} \Rightarrow x = 3{,}2 \times 10^{-6}\ \mathrm{M}$$

$$\text{fração de associação} = \frac{[\mathrm{HA}]}{[\mathrm{A^-}] + [\mathrm{HA}]} = \frac{x}{F} = 3{,}2 \times 10^{-5}$$

Quando misturamos um ácido fraco com sua base conjugada o que misturamos é o que obtemos. Essa aproximação deixa de ser válida se a solução é muito diluída ou o ácido ou a base é muito fraco. Não vamos considerar esses casos.

HA se dissocia muito pouco, e o princípio de Le Châtelier diz que a adição de A^- extra à solução torna a dissociação de HA ainda menor. De forma semelhante, A^- não reage muito com a água, e a adição de HA extra torna A^- ainda menos reativo. Se 0,050 mol de A^- mais 0,036 mol de HA são adicionados à água, teremos perto de 0,050 mol de A^- e perto de 0,036 mol de HA na solução no equilíbrio.

9-2 A Equação de Henderson-Hasselbalch

A equação fundamental para os tampões é a **equação de Henderson-Hasselbalch**, que nada mais é do que uma outra forma da expressão de equilíbrio de K_a:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\log K_a = \log\left(\frac{[H^+][A^-]}{[HA]}\right) = \log[H^+] + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

Relações logarítmicas úteis:
$\log xy = \log x + \log y$
$\log x/y = \log x - \log y$
$\log x^y = y \log x$

Multiplicamos agora ambos os lados por −1 e reescrevemos explicitando $-\log[H^+]$:

$$\underbrace{-\log[H^+]}_{pH} = \underbrace{-\log K_a}_{pK_a} + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

L. J. Henderson foi um médico que, em 1908, escreveu a fórmula $[H^+] = K_a[\text{ácido}]/[\text{sal}]$ em um artigo sobre fisiologia, um ano antes que a palavra "tampão" e o conceito de pH fossem propostos pelo bioquímico Sørensen. A contribuição de Henderson foi aproximar a concentração do ácido como igual à concentração de HA presente na solução, e a concentração do sal igual à de A^- dissolvida na solução. Em 1916, K. A. Hasselbalch escreveu em um jornal de bioquímica a equação que conhecemos como equação de Henderson-Hasselbalch.[2]

Equação de Henderson-Hasselbalch para um ácido:

$$HA \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H^+ + A^-$$

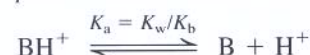
$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) \qquad (9\text{-}1)$$

([A⁻]: Base no numerador; [HA]: Ácido no denominador)

A equação de Henderson-Hasselbalch permite a determinação do pH de uma solução desde que saibamos a razão entre as concentrações do ácido e da base conjugada, bem como o pK_a do ácido.

Se uma solução é preparada a partir da base fraca B e de seu ácido conjugado, a equação análoga é

Equação de Henderson-Hasselbalch para uma base:

$$BH^+ \overset{K_a = K_w/K_b}{\rightleftharpoons} B + H^+$$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[B]}{[BH^+]}\right) \qquad (9\text{-}2)$$

([B]: Base no numerador; [BH⁺]: pK_a é *deste* ácido)

onde pK_a é a constante de dissociação ácida do ácido fraco BH^+. As características importantes das Equações 9-1 e 9-2 são: (1) a base (A^- ou B) aparece no numerador de ambas as equações e, (2) o pK_a é do ácido que aparece no denominador.

Quando $[A^-] = [HA]$, $pH = pK_a$

Quando as concentrações de A^- e de HA são iguais na Equação 9-1, o termo logarítmico é 0 porque $\log(1) = 0$. Portanto, quando $[A^-] = [HA]$, $pH = pK_a$.

$\log(1) = 0$ porque $10^0 = 1$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) = pK_a + \log(1) = pK_a$$

Independentemente da complexidade de uma solução, quando $pH = pK_a$, $[A^-]$ tem que ser igual a [HA]. Essa relação é verdadeira, pois *todos os equilíbrios têm que ser satisfeitos simultaneamente em qualquer solução em equilíbrio*. Se existem 10 ácidos e bases diferentes em uma solução, as 10 formas da Equação 9-1 têm todas que apresentar o mesmo pH, pois **existe somente uma única concentração de H^+ na solução**.

Quando $[A^-]/[HA]$ Varia de um Fator de 10, o pH Varia de Uma Unidade

Uma outra característica da equação de Henderson-Hasselbalch é que, para qualquer mudança de potência de 10 na razão $[A^-]/[HA]$, o pH muda em uma unidade (Tabela 9-1). Com o aumento da concentração da base (A^-), o pH aumenta. Se a concentração do ácido (HA) se eleva, o pH diminui. Para qualquer par conjugado ácido-base, pode-se dizer, por exemplo, que se $pH = pK_a - 1$, tem que existir 10 vezes mais HA do que A^-. Portanto, dez onze avos estão na forma de HA e um onze avos estão na forma de A^-.

Se $pH = pK_a$, $[HA] = [A^-]$
Se $pH < pK_a$, $[HA] > [A^-]$
Se $pH > pK_a$, $[HA] < [A^-]$

Exemplo **Usando a Equação de Henderson-Hasselbalch**

Hipoclorito de sódio (NaOCl, o ingrediente ativo de quase todos os alvejantes) foi dissolvido numa solução tamponada em pH 6,20. Encontre a razão $[OCl^-]/[HOCl]$ nesta solução.

SOLUÇÃO OCl^- é a base conjugada do ácido hipocloroso, HOCl. No Apêndice B encontramos que $pK_a = 7{,}53$ para o HOCl. Como o pH é conhecido, a razão $[OCl^-]/[HOCl]$ pode ser calculada a partir da equação de Henderson-Hasselbalch:

$$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^- \qquad pH = pK_a + \log\left(\frac{[OCl^-]}{[HOCl]}\right)$$

$$6{,}20 = 7{,}53 + \log\left(\frac{[OCl^-]}{[HOCl]}\right)$$

$$-1{,}33 = \log\left(\frac{[OCl^-]}{[HOCl]}\right)$$

Para resolver esta equação, elevamos 10 a uma potência que é igual a cada lado da equação anterior:

$$10^{-1{,}33} = 10^{\log([OCl^-]/[HOCl])} = \frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

$$0{,}047 = \frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

Para encontrar $10^{-1{,}33}$ em uma calculadora emprega-se a função 10^x, onde $x = -1{,}33$. Caso sua calculadora disponha da função *antilog* no lugar de 10^x, você deve calcular antilog(−1,33).

Encontrar a razão $[OCl^-]/[HOCl]$ requer o conhecimento apenas do pH e do pK_a. Não precisamos saber quanto NaOCl foi adicionado, e nem o volume.

Teste a Você Mesmo Encontre a razão $[OCl^-]/[HOCl]$ em pH = 7,20. (**Resposta:** 0,47, o que faz sentido: quando o pH varia de 1 unidade a razão muda de uma potência de 10.)

Quando dizemos que a solução está tamponada em pH 6,20 queremos dizer que ácidos e bases não especificados foram usados para se obter o pH 6,20. Se o tamponamento é suficiente, a adição de uma pequena quantidade adicional de ácido ou de base não muda apreciavelmente o pH.

Não importa como o pH chegou a 6,20. Se sabemos que pH = 6,20, a equação de Henderson-Hasselbalch nos diz o valor da razão $[OCl^-]/[HOCl]$.

Se $a = b$, então $10^a = 10^b$.

$10^{\log a} = a$.

Tabela 9.1 Mudança do pH de acordo com a variação de $[A^-]/[HA]$

$[A^-]/[HA]$	pH
100:1	$pK_a + 2$
10:1	$pK_a + 1$
1:1	pK_a
1:10	$pK_a - 1$
1:100	$pK_a - 2$

Pergunte a Você Mesmo

9-A. **(a)** Qual é o pH de um tampão preparado dissolvendo-se 0,100 mol do ácido fraco HA ($K_a = 1{,}0 \times 10^{-5}$) mais 0,050 mol de sua base conjugada Na^+A^- em 1,00 L? **(b)** Escreva a equação de Henderson-Hasselbalch para uma solução de ácido fórmico, HCO_2H. Calcule o valor do quociente $[HCO_2^-]/[HCO_2H]$ em pH 3,00, 3,744 e 4,00.

9-3 Um Tampão em Ação

Para fins de ilustração, escolhemos um tampão bastante utilizado chamado “tris”.

$$\underset{\substack{BH^+ \\ pK_a = 8{,}07}}{(HOCH_2)_3C\text{-}\overset{+}{N}H_3} \rightleftharpoons \underset{\substack{B = \text{"tris"} \\ \text{Tris(hidroximetil)aminometano}}}{(HOCH_2)_3C\text{-}NH_2} + H^+ \quad (9\text{-}3)$$

No Apêndice B encontramos que o valor do pK_a para o ácido conjugado do tris é 8,07. Um exemplo de um sal que contém o cátion BH^+ é o tris cloridrato, que é BH^+Cl^-. Quando BH^+Cl^- é dissolvido em água ele se dissocia completamente em íons BH^+ e Cl^-. Para encontrar o pH de uma mistura conhecida de B e BH^+ basta inserir suas concentrações na equação de Henderson-Hasselbalch.

Exemplo Uma Solução-Tampão

Determine o pH de 1,00 L de uma solução aquosa preparada pela dissolução de 12,43 g de tris (MF 121,135) mais 4,67 g de tris cloridrato (MF 157,596) em 1,00 L de água.

SOLUÇÃO As concentrações de B e BH^+ adicionadas à solução são

$$[B] = \frac{12{,}43 \text{ g/L}}{121{,}14 \text{ g/mol}} = 0{,}102\,6 \text{ M} \qquad [BH^+] = \frac{4{,}67 \text{ g/L}}{157{,}60 \text{ g/mol}} = 0{,}029\,6 \text{ M}$$

Admitindo que o que adicionamos permanece na mesma forma, podemos simplesmente substituir essas concentrações na equação de Henderson-Hasselbalch para determinar o pH:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[B]}{[BH^+]}\right) = 8{,}07 + \log\left(\frac{0{,}102\,6}{0{,}029\,6}\right) = 8{,}61$$

Teste a Você Mesmo Encontre o pH após misturar 4,67 g de tris com 12,43 g de tris cloridrato. (**Resposta:** 7,76; faz sentido – mais ácido e menos base produzem um pH mais baixo.)

Não se assuste com os algarismos significativos no pH. Por uma questão de coerência expressaremos quase sempre os valores de pH com duas casas decimais depois da vírgula.

Observe que *o volume da solução é irrelevante para encontrar o pH*, pois o volume é cancelado no numerador e no denominador do termo logarítmico:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{\text{mols de B/}\cancel{\text{L de solução}}}{\text{mols de BH}^+/\cancel{\text{L de solução}}}\right)$$
$$= pK_a + \log\left(\frac{\text{mols de B}}{\text{mols de BH}^+}\right)$$

O pH de um tampão é praticamente independente da diluição.

Se um ácido forte é adicionado a uma solução tamponada, parte da base do tampão será convertida no ácido conjugado e o quociente $[B]/[BH^+]$ mudará. Caso seja adicionada uma base forte a uma solução tamponada, parte do BH^+ é convertida em B. Sabendo-se quanto de ácido ou base forte foi adicionado podemos calcular o novo quociente $[B]/[BH^+]$ e assim o novo pH.

Exemplo Efeito da Adição de um Ácido a Uma Solução Tamponada

Se adicionarmos 12,0 mL de HCl 1,00 M à solução utilizada no exemplo anterior, qual será o novo pH?

SOLUÇÃO A chave para a resolução deste problema é perceber que **quando um ácido forte é adicionado a uma base fraca, ambos reagem completamente para produzir BH^+** (Boxe 9-1). Estamos adicionando 12,0 mL de HCl 1,00 M, que contém (0,012 0 L)(1,00 mol/L) = 0,012 0 mol de H^+. Essa quantidade de H^+ consumirá 0,012 0 mol de B, formando 0,012 0 mol de BH^+:

Boxe 9-1 Forte Mais Fraco Reagem Completamente

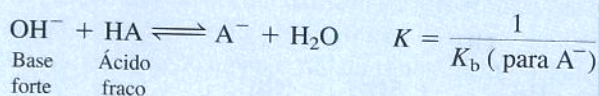
Um ácido forte reage com uma base fraca essencialmente "por completo", pois a constante de equilíbrio é grande.

$$\underset{\text{Base fraca}}{B} + \underset{\text{Ácido forte}}{H^+} \rightleftharpoons BH^+ \qquad K = \frac{1}{K_a\,(\text{para } BH^+)}$$

Se B é o tris, então a constante de equilíbrio para a reação com o HCl é

$$K = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{10^{-8,07}} = 1,2 \times 10^8 \leftarrow \text{Um número grande}$$

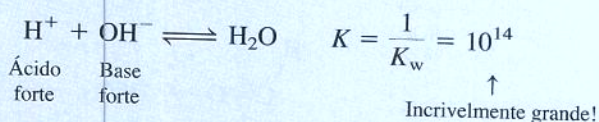
Uma base forte reage "completamente" com um ácido fraco, pois novamente a constante de equilíbrio é muito grande:

$$\underset{\text{Base forte}}{OH^-} + \underset{\text{Ácido fraco}}{HA} \rightleftharpoons A^- + H_2O \qquad K = \frac{1}{K_b\,(\text{para } A^-)}$$

Se HA é o ácido acético, então a constante de equilíbrio para a reação com o NaOH é

$$K = \frac{1}{K_b} = \frac{K_a\,(\text{para HA})}{K_w} = 1,7 \times 10^9 \leftarrow \text{Outro número grande}$$

A reação de um ácido forte com uma base forte é ainda mais completa do que a reação forte mais fraco:

$$\underset{\text{Ácido forte}}{H^+} + \underset{\text{Base forte}}{OH^-} \rightleftharpoons H_2O \qquad K = \frac{1}{K_w} = 10^{14}$$

↑ Incrivelmente grande!

Se misturamos um ácido forte, uma base forte, um ácido fraco e uma base fraca o ácido e a base forte se neutralizarão entre si até que um deles seja consumido. O ácido ou a base forte restante reagirá então com a base ou com o ácido fraco.

	B Tris	+	H^+ Do HCl	⟶	BH^+
Número de mols inicial	0,102 6		0,012 0		0,029 6
Número de mols final	0,1026 − 0,0120		—		0,029 6 + 0,012 0
	0,090 6				0,041 6

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{\text{mols de B}}{\text{mols de BH}^+}\right)$$

$$= 8,07 + \log\left(\frac{0,090\,6}{0,041\,6}\right) = 8,41$$

Mais uma vez, o volume da solução é irrelevante.

Questão O valor do pH muda na direção certa quando o HCl é adicionado?

Teste a Você Mesmo Qual seria o pH caso adicionássemos 12,0 mL de NaOH 1,00 M no lugar de HCl? (**Resposta:** 8,88, o que faz sentido – o pH sobe quando se adiciona uma base)

O exemplo anterior mostra que *o pH de um tampão não se modifica muito quando é adicionada uma quantidade limitada de um ácido ou de uma base forte*. A adição de 12,0 mL de HCl 1,00 M modificou o pH de 8,61 para 8,41. A adição de 12,0 mL de HCl 1,00 M a 1,00 L de água pura diminuiria o pH para 1,93.

Um tampão resiste às mudanças no pH ...

Mas *por que* um tampão resiste a mudanças de pH? **Isso ocorre porque o ácido ou a base forte é consumida por B ou BH^+**. Se adicionamos HCl ao tris, B é convertido em BH^+. Se adicionamos NaOH, BH^+ é convertido em B. Enquanto B, ou BH^+, não for consumido pela adição de HCl, ou NaOH, suficiente, o termo logarítmico da equação de Henderson-Hasselbalch não mudará muito e o pH também não sofrerá uma mudança significativa. A Demonstração 9-1 ilustra o que acontece quando o tampão é consumido. O tampão possui o seu máximo de capacidade para resistir a mudanças no pH quando pH = pK_a. Retornaremos a esse ponto mais adiante.

... porque o tampão "consome" o ácido ou a base que foi adicionada.

Demonstração 9-1 Como Funcionam os Tampões

Um tampão resiste a mudanças de pH porque o ácido ou a base que são adicionados se consome pelo tampão. À medida que o tampão é consumido ele se torna menos resistente a mudanças no pH.

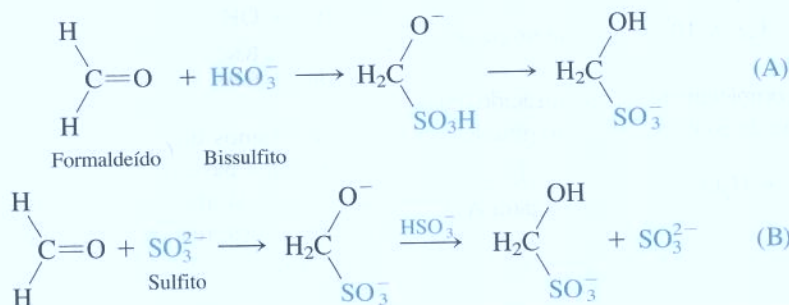
Nesta demonstração[3] prepara-se uma mistura contendo aproximadamente uma razão molar 10:1 de HSO_3^-: SO_3^{2-}. Uma vez que o pK_a para o HSO_3^- é 7,2, o pH deve ser aproximadamente

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\left(\frac{[SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}\right) = 7{,}2 + \log\left(\frac{1}{10}\right) = 6{,}2$$

Quando formaldeído é adicionado, a reação líquida é o consumo de HSO_3^-, e não o de SO_3^{2-}.

$$H_2C{=}O + HSO_3^- \longrightarrow H_2C(O^-)(SO_3H) \longrightarrow H_2C(OH)(SO_3^-) \qquad \text{(A)}$$

Formaldeído Bissulfito

$$H_2C{=}O + SO_3^{2-} \longrightarrow H_2C(O^-)(SO_3^-) \xrightarrow{HSO_3^-} H_2C(OH)(SO_3^-) + SO_3^{2-} \qquad \text{(B)}$$

Sulfito

(Na etapa A, o bissulfito é consumido. Na etapa B a reação líquida é o consumo do HSO_3^-, sem nenhuma mudança na concentração de SO_3^{2-}.)

Podemos preparar uma tabela mostrando como o pH deve mudar à medida que o HSO_3^- reage.

Porcentagem da reação que é completada	$[SO_3^{2-}]$:$[HSO_3^-]$	pH calculado
0	1:10	6,2
90	1:1	7,2
99	1:0,1	8,2
99,9	1:0,01	9,2
99,99	1:0,001	10,2

Podemos ver que, completados 90%, o pH aumenta apenas de 1 unidade. Nos próximos 9% de reação o pH subirá mais uma unidade. Ao final da reação a mudança no pH será muito abrupta.

Na reação-relógio do formaldeído este é adicionado a uma solução contendo HSO_3^-, SO_3^{2-} e fenolftaleína como indicador. A fenolftaleína é incolor em pH abaixo de 8,5 e vermelha acima deste pH. A solução permanece incolor por mais de um minuto após a adição do formaldeído. De repente, o pH sobe e o líquido se torna rosa. O acompanhamento do pH com um eletrodo de vidro fornece os resultados que são mostrados no gráfico da figura seguinte.

Para esta demonstração o íon hidrogenossulfito, HSO_3^-, é obtido dissolvendo-se metabissulfito de sódio, $Na_2S_2O_5$, em água: $S_2O_5^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HSO_3^-$.

Procedimento: prepare uma solução de fenolftaleína dissolvendo 50 mg do sólido em 50 mL de etanol e diluindo com 50 mL de água. As seguintes soluções devem ser recém-preparadas: dilua 9 mL de formaldeído a 37% em massa a 100 mL. Dissolva 1,4 g de $Na_2S_2O_5$ e 0,18 g de Na_2SO_3 em 400 mL de água e adicione ~1 mL da solução do indicador fenolftaleína à solução (Tabela 11-4). Adicione 23 mL da solução de formaldeído à solução-tampão bem agitada para iniciar a reação-relógio. O tempo de reação é afetado pela temperatura, pelas concentrações e pelo volume.

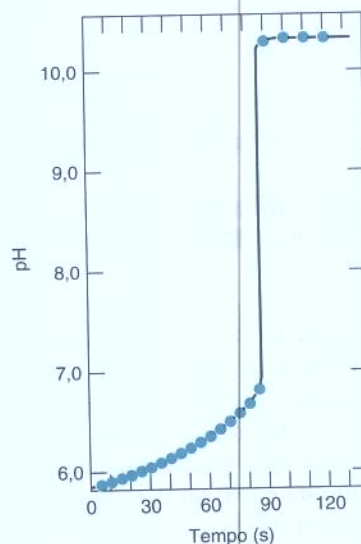



Gráfico de pH *versus* tempo na reação-relógio do formaldeído.

Pergunte a Você Mesmo

9-B. (**a**) Qual é o pH de uma solução preparada dissolvendo-se 10,0 g de tris e 10,0 g de tris cloridrato em 0,250 L de água?
(**b**) Qual será o pH após a adição de 10,5 mL de $HClO_4$ 0,500 M à solução (**a**)?
(**c**) Qual será o pH após a adição de 10,5 mL de NaOH 0,500 M à solução (**a**)?

9-4 Preparação de Tampões

Os tampões são normalmente preparados a partir de uma quantidade medida de um ácido fraco (HA) ou de uma base fraca (B). A partir daí adicionam-se íons OH^- à solução de HA para produzir uma mistura de HA e A^- (um tampão), ou adicionam-se íons H^+ à solução de B para se obter uma mistura de B e BH^+ (um tampão).

Exemplo **Calculando Como Preparar Uma Solução-Tampão**

Quantos mililitros de NaOH 0,500 M devem ser adicionados a 10,0 g de tris cloridrato (BH^+, Equação 9-3) para se alcançar um pH de 7,60 em um volume final de 250 mL?

SOLUÇÃO O número de mols de tris cloridrato em 10,0 g é (10,0 g)/(157,596 g/mol) = 0,063 5. Podemos fazer uma tabela para ajudar na resolução do problema:

Reação com OH^{-2}:	BH^+	+	OH^-	$\longrightarrow$	B
Número de mols inicial	0,063 5		x		—
Número de mols final	$0{,}063\,5 - x$		—		x

A equação de Henderson-Hasselbalch nos permite encontrar x, pois sabemos o pH e o pK_a:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{\text{mol B}}{\text{mol BH}^+}\right)$$

$$7{,}60 = 8{,}07 + \log\left(\frac{x}{0{,}063\,5 - x}\right)$$

$$-0{,}47 = \log\left(\frac{x}{0{,}063\,5 - x}\right)$$

Para obter o valor de x, eleve 10 à potência igual aos termos em ambos os lados da equação anterior, lembrando que $10^{\log z} = z$:

$$10^{-0{,}47} = 10^{\log[x/(0{,}063\,5 - x)]}$$

$$0{,}339 = \frac{x}{0{,}063\,5 - x} \Rightarrow x = 0{,}016\,1 \text{ mol}$$

Se sua calculadora possui a função *antilog*, resolva a equação $-0{,}47 = \log z$ calculando $z = \text{antilog}(-0{,}47)$.

Este número de mols de NaOH está contido em

$$\frac{0{,}016\,1 \text{ mol}}{0{,}500 \text{ mol/L}} = 0{,}032\,2 \text{ L} = 32{,}2 \text{ mL}$$

Nosso cálculo nos diz que a mistura de 32,2 mL de NaOH 0,500 M com 10,0 g de tris cloridrato fornece um pH de 7,60.

Teste a Você Mesmo Que volume de NaOH 0,500 M deve ser adicionado a 12,0 de tris cloridrato para se obter um pH 7,77 em um volume final de 317 mL? (**Resposta:** 50,8 mL; o volume é irrelevante)

Preparando um Tampão na Prática

Quando você mistura as quantidades calculadas do ácido e da base para preparar um tampão o pH *não* atinge exatamente o valor esperado. A principal razão para essa discrepância é que o pH é governado pelas *atividades* do par conjugado ácido-base, e não pelas concentrações. (A atividade é discutida na Seção 12-2.) Se você quer efetivamente preparar um tampão tris de pH 7,60 você deve usar um eletrodo de pH para se chegar exatamente aonde você precisa.

Vamos supor que você deseja preparar 1,00 L de tampão contendo tris 0,100 M em um pH de 7,60. *Quando dizemos tris 0,100 M, queremos afirmar que a concentração total de tris mais trisH⁺ é 0,100 M.* Você dispõe de quantidade suficiente de tris cloridrato sólido, assim como uma solução de NaOH aproximadamente 1 M. O tampão é preparado do seguinte modo:

1. Pesamos 0,100 mol de tris cloridrato e dissolvemos em um béquer contendo cerca de 800 mL de água e um agitador magnético.
2. Colocamos um eletrodo de pH na solução e monitoramos o pH.
3. Adicionamos a solução de NaOH até o pH estar exatamente em 7,60. O eletrodo não responde instantaneamente. Certifique-se de que a leitura do pH se estabilizou após cada adição de reagente.
4. Transferimos a solução para um balão volumétrico e lavamos o béquer e o agitador magnético várias vezes. Adicionamos as águas de lavagem ao balão volumétrico.
5. Diluímos até a marca e homogeneizamos.

Força iônica é uma medida de concentração total dos íons em uma solução. A mudança da força iônica muda as atividades das espécies iônicas H^+ e A^-, mesmo que suas concentrações permaneçam constantes. A diluição de um tampão com água altera a força iônica e, por isso, o pH muda ligeiramente.

A razão para o uso de 800 mL de água na primeira etapa é que o volume estará razoavelmente próximo do volume final durante o ajuste do pH. Caso contrário, o pH mudará ligeiramente quando a amostra for diluída ao seu volume final e a *força iônica do meio* mudará.

Antes de preparar um tampão é útil calcular a quantidade de ácido forte ou de base forte necessária. Isso nos ajuda a saber se você precisará de 10 mL ou de 10 gotas de reagente antes de adicioná-lo.

Pergunte a Você Mesmo

9-C. **(a)** Quantos mililitros de HCl 1,20 M devem ser adicionados a 10,0 g de tris (B, Equação 9-3) para se obter um pH de 7,60 em um volume final de 250 mL?
(b) Que operações você deve efetuar para preparar exatamente 100 mL de tampão acetato 0,200 M, pH 5,00, a partir do ácido acético líquido puro e soluções contendo HCl ~3 M e NaOH ~3 M?

9-5 Capacidade de Tamponamento

Quanto maior a capacidade de tamponamento, menor é a mudança do pH quando íons H^+ ou OH^- são adicionados. A capacidade de tamponamento é máxima quando $pH = pK_a$.

A *capacidade de tamponamento* é a medida de quanto uma solução resiste a mudanças no pH quando um ácido ou uma base é adicionado. Quanto maior for a capacidade de tamponamento, menor será a variação do pH. Veremos que *a capacidade de tamponamento é máxima quando* $pH = pK_a$ *para o tampão.*

A Figura 9-2 mostra a resposta calculada de um tampão a pequenas adições de H^+ ou de OH^-. O tampão é uma mistura de HA (com uma constante de dissociação ácida $K_a = 10^{-5}$) mais A^-. O número total de mols de HA + A^- foi fixado em 1. As quantidades relativas de HA e A^- foram variadas para produzir valores iniciais de pH de 3,4 a 6,6. Então, adicionou-se a solução 0,01 mol de H^+ ou de OH^-, e o novo pH foi calculado. A Figura 9-2 mostra a variação do pH, isto é, Δ(pH), como uma função do pH inicial do tampão.

Por exemplo, ao se misturar 0,038 3 mol de A^- com 0,961 7 mol de HA obtém-se um pH inicial de 3,600:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{\text{número de mols de A}^-}{\text{número de mols de HA}}\right) = 5{,}000 + \log\left(\frac{0{,}038\ 3}{0{,}961\ 7}\right) = 3{,}600$$

Quando 0,010 0 mol de OH^- são adicionados a esta mistura as concentrações e o pH variam de uma maneira que você agora pode calcular com elegância:

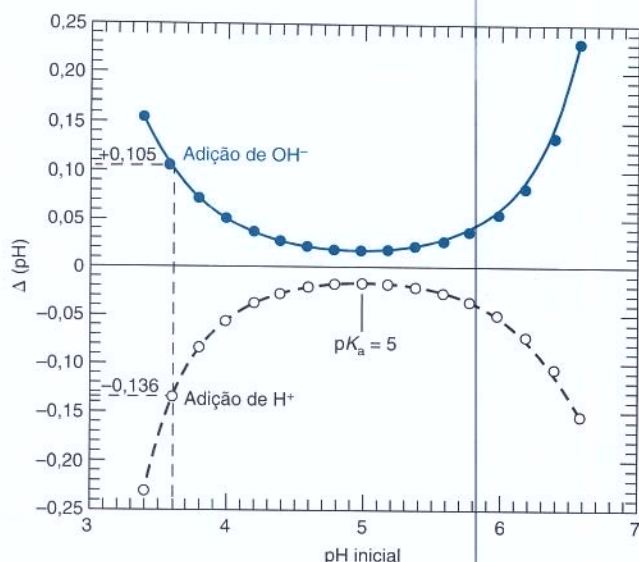



Figura 9-2 *Capacidade de tamponamento:* efeito da adição de 0,01 mol de H^+ ou de OH^- a um tampão contendo HA e A^- (quantidade total de HA + A^- = 1 mol). A mudança mínima do pH ocorre quando o pH inicial do tampão é igual ao pK_a do HA. Ou seja, a capacidade de tamponamento é máxima quando pH = pK_a.

Reação com OH^-:	HA	+ OH^- ⟶	A^-	+ H_2O
Número de mols inicial	0,961 7	0,010 0	0,038 3	
Número de mols final	0,961 7 − 0,010 0	—	0,038 3 + 0,010 0	
	0,951 7		0,048 3	

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\left(\frac{\text{mol } A^-}{\text{mol HA}}\right) = 5{,}000 + \log\left(\frac{0{,}048\,3}{0{,}951\,7}\right) = 3{,}705$$

A variação de pH é Δ(pH) = 3,705 – 3,600 = + 0,105. Esse é o valor assinalado na Figura 9-2 na curva superior para um pH inicial de 3,600. Se a mesma mistura inicial foi tratada com 0,010 0 mol de H^+, o pH variaria −0,136, que é mostrado na curva inferior.

Vemos na Figura 9-2 que a magnitude da variação de pH é menor quando o pH inicial do tampão é igual ao pK_a. Isto é, *a capacidade de tamponamento é máxima quando pH = pK_a*.

Na escolha de um tampão para ser usado em um determinado experimento *deve-se escolher um tampão cujo pK_a seja o mais próximo possível do pH desejado. A faixa útil de pH de um tampão geralmente é considerada como pK_a ± 1 unidade de pH*. Fora desse intervalo não existe quantidade suficiente, nem de ácido fraco e nem de base fraca, para reagir com a base ou com o ácido que foi adicionado. A capacidade de tamponamento aumenta com a elevação da concentração do tampão. Para manter um pH estável você deve empregar tampão suficiente para reagir com a quantidade de ácido ou de base que se espera que será utilizada.

Escolha um tampão cujo pK_a seja o mais próximo possível do pH desejado.

A Tabela 9-2 lista os valores de pK_a para tampões comuns. Alguns desses tampões têm mais de um próton ácido, por isso lista-se para eles mais de um pK_a. Os ácidos e bases polipróticos serão abordados no Capítulo 11.

O pH do Tampão Depende da Temperatura e da Força Iônica

A maioria dos tampões apresenta uma dependência do pK_a com a temperatura. A Tabela 9-2 mostra que a mudança do pK_a para o tris é −0,028 unidade de pK_a por grau, próximo a 25°C. Uma solução de tris feita para um pH 8,07 a 25°C, terá um pH ≈ 8,7 a 4°C e um pH ≈ 7,7 a 37°C. Quando uma solução-estoque de tampão fosfato 0,5 M com pH 6,6 é diluída a 0,05 M, o pH sobe para 6,9 porque a força iônica e as atividades das espécies tamponantes, $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-}, variam.

Para o tris, a Tabela 9-2 mostra que $\Delta(\mathrm{p}K_a)/\Delta T = -0{,}028$ unidade de pK_a por grau, próximo a 25°C.

$$\begin{aligned}\mathrm{p}K_a\ (\text{a } 37°\mathrm{C}) &= \mathrm{p}K_a\ (\text{a } 25°\mathrm{C}) + [\Delta(\mathrm{p}K_a)/\Delta T](\Delta T)\\ &= 8{,}07 + (-0{,}028°\mathrm{C}^{-1})(12°\mathrm{C})\\ &= 7{,}73\end{aligned}$$

Resumo

Um tampão é uma mistura de um ácido fraco e de sua base conjugada. O tampão é mais útil quando pH ≈ pK_a. O pH de um tampão é quase independente da concentração em uma faixa

Tabela 9-2 Estruturas e valores de pK_a para os tampões mais comuns

Nome	Estrutura[a]	pK_a[b,c]	$\Delta(pK_a)/\Delta T$[c] (K^{-1})	Massa formal
Ácido fosfórico	$\mathbf{H}_3PO_4$	2,15 (pK_1)	0,005	98,00
Ácido cítrico	$\mathbf{H}O_2CCH_2C(OH)(CO_2\mathbf{H})CH_2CO_2\mathbf{H}$	3,13 (pK_1)	−0,002	192,12
Ácido cítrico	$\mathbf{H}_2$(citrato)$^-$	4,76 (pK_2)	−0,001	192,12
Ácido acético	$CH_3CO_2\mathbf{H}$	4,76	0,000	60,05
Ácido 2-(*N*-morfolino)etanossulfônico (MES)	$O(CH_2CH_2)_2\overset{+}{N}\mathbf{H}CH_2CH_2SO_3^-$	6,27	−0,009	195,24
Ácido cítrico	$\mathbf{H}$(citrato)$^{2-}$	6,40 (pK_3)	0,002	192,12
Ácido 3-(*N*-morfolino)-2-hidroxipropanossulfônico (MOPSO)	$O(CH_2CH_2)_2\overset{+}{N}\mathbf{H}CH_2CH(OH)CH_2SO_3^-$	6,90	−0,015	225,26
Cloridrato de imidazol	$\mathbf{H}\overset{+}{N}$(imidazol)NH Cl^-	6,99	−0,022	104,54
Ácido piperazino-*N*,*N*′-bis(2-etanossulfônico) (PIPES)	$^-O_3SCH_2CH_2\overset{+}{N}\mathbf{H}(CH_2CH_2)_2\overset{+}{N}\mathbf{H}CH_2CH_2SO_3^-$	7,14	−0,007	302,37
Ácido fosfórico	$\mathbf{H}_2PO_4^-$	7,20 (pK_2)	−0,002	98,00
Ácido *N*-2-hidroxietilpiperazino-*N*′-2-etanossulfônico (HEPES)	$HOCH_2CH_2N(CH_2CH_2)_2\overset{+}{N}\mathbf{H}CH_2CH_2SO_3^-$	7,56	−0,012	238,30
Cloridrato de tris(hidroximetil)aminometano (cloridrato de TRIS)	$(HOCH_2)_3C\overset{+}{N}\mathbf{H}_3$ Cl^-	8,07	−0,028	157,60
Glicilglicina	$\mathbf{H}_3\overset{+}{N}CH_2C(=O)NHCH_2CO_2^-$	8,26	−0,026	132,12
Amônia	$N\mathbf{H}_3$	9,24	−0,031	17,03
Ácido bórico	$B(O\mathbf{H})_3$	9,24 (pK_1)	−0,008	61,83
Ácido cicloexilaminoetanossulfônico (CHES)	$C_6H_{11}-\overset{+}{N}\mathbf{H}_2CH_2CH_2SO_3^-$	9,39	−0,023	207,29
Ácido 3-(cicloexilamino)propanossulfônico (CAPS)	$C_6H_{11}-\overset{+}{N}\mathbf{H}_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$	10,50	−0,028	221,32
Ácido fosfórico	$\mathbf{H}PO_4^{2-}$	12,35 (pK_3)	−0,009	98,00
Ácido bórico	$OB(O\mathbf{H})_2^-$	12,74 (pK_2)		61,83

a. A forma de cada molécula que é vista nesta tabela é a forma protonada. Os átomos de hidrogênio ácidos são mostrados em **negrito**.
b. Os valores de pK_a normalmente referem-se à temperatura de 25°C e força iônica zero.
c. FONTES: R. N. Goldberg, N. Kishore, and R. M. Lennen, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2002**, *31*, 231; A. E. Martell and R. J. Motekaitis, *NIST Database 46* (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2001).

razoavelmente grande. Um tampão resiste a mudanças de pH porque ele reage com ácidos ou bases adicionados. Caso seja adicionada uma quantidade demasiada de ácido ou de base o tampão será consumido e não resistirá mais a mudanças de pH.

Pergunte a Você Mesmo

9-D. **(a)** Examine o pK_a dos seguintes ácidos e escolha qual é o mais adequado para preparar um tampão de pH 3,10: **(i)** hidroxibenzeno; **(ii)** ácido propanoico; **(iii)** ácido cianoacético; **(iv)** ácido sulfúrico.
(b) Por que a capacidade de tamponamento aumenta com a elevação da concentração do tampão?
(c) Com base nos valores de K_b, qual das bases vistas a seguir é a mais adequada para preparar um tampão de pH 9,00? **(i)** NH_3 (amônia, $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$); **(ii)** $C_6H_5NH_2$ (anilina, $K_b = 4,0 \times 10^{-10}$); **(iii)** H_2NNH_2 (hidrazaina, $K_b = 3,0 \times 10^{-6}$); **(iv)** C_5H_5N (piridina, $K_b = 1,6 \times 10^{-9}$).

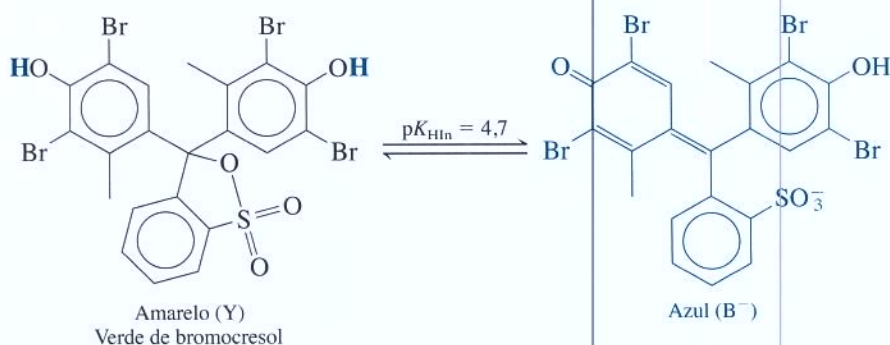
9-6 Como os Indicadores Ácido-Base Funcionam

Um **indicador** ácido-base é por si só um ácido ou uma base cujas diferentes espécies protonadas têm cores diferentes. O indicador é adicionado em uma concentração tão baixa que ele tem efeito desprezível no equilíbrio ácido-base dos constituintes principais na solução. No próximo capítulo aprenderemos como escolher um indicador para localizar o ponto final de uma titulação. Por enquanto vamos tentar usar a equação de Henderson-Hasselbalch para entender a faixa de pH na qual se observa a mudança de cor.

Um *indicador* é um ácido ou uma base cujas diferentes formas protonadas apresentam cores diferentes.

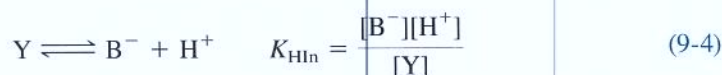
Considere o verde de bromocresol como um exemplo. Vamos chamar o pK_a do indicador de pK_{HIn} para permitir sua distinção do pK_a de um ácido que está sendo titulado.

$pK_{HIn} = 4,7$

Amarelo (Y)
Verde de bromocresol

Azul (B^-)

O valor do pK_{HIn} para o verde de bromocresol é 4,7. Abaixo de pH 4,7 a espécie predominante é amarela (Y); acima de pH 4,7, a espécie predominante é azul (B^-).

O equilíbrio entre Y e B^- pode ser escrito como

$$Y \rightleftharpoons B^- + H^+ \qquad K_{HIn} = \frac{[B^-][H^+]}{[Y]} \tag{9-4}$$

cuja equação de Henderson-Hasselbalch é

$$pH = pK_{HIn} + \log\left(\frac{[B^-]}{[Y]}\right)$$

Em pH = pK_a = 4,7 temos uma mistura 1:1 entre espécies amarela e azul, que parece ser verde. Como uma regra prática, bastante simples, podemos dizer que a solução fica amarela quando $[Y]/[B^-] \gtrsim 10/1$ e azul quando $[B^-]/[Y] \gtrsim 10/1$. (O símbolo $\gtrsim$ significa "é aproximadamente igual a ou maior do que.") Da Equação 9-4 podemos ver que a solução será amarela quando $pH \lesssim pK_{HIn} - 1$ (= 3,7) e azul quando $pH \gtrsim pK_{HIn} + 1$ (= 5,7). A título de comparação, a Tabela 9-3 apresenta o verde de bromocresol como amarelo abaixo de pH 3,8 e azul acima de pH 5,4. Entre pH 3,8 e pH 5,4 o indicador exibe várias tonalidades de verde. A Demonstração

pH	$[B^-]:[Y]$	Cor
3,7	1:10	Amarelo
4,7	1:1	Verde
5,7	10:1	Azul

Tabela 9-3 Indicadores mais comuns

Indicador	Faixa de viragem (pH)	Cor em meio ácido	Cor em meio básico	Indicador	Faixa de viragem (pH)	Cor em meio ácido	Cor em meio básico
Violeta de metila	0,0–1,6	Amarelo	Violeta	Tornassol (Litmus)	5,0–8,0	Vermelho	Azul
Vermelho de cresol	0,2–1,8	Vermelho	Amarelo	Azul de bromotimol	6,0–7,6	Amarelo	Azul
Azul de timol	1,2–2,8	Vermelho	Amarelo	Vermelho de fenol	6,4–8,0	Amarelo	Vermelho
Púrpura de cresol	1,2–2,8	Vermelho	Amarelo	Vermelho neutro	6,8–8,0	Vermelho	Amarelo
Eritrosina, sal dissódico	2,2–3,6	Laranja	Vermelho	Vermelho de cresol	7,2–8,8	Amarelo	Vermelho
Alaranjado de metila	3,1–4,4	Vermelho	Amarelo	α-Naftolftaleína	7,3–8,7	Rosa	Verde
Vermelho do congo	3,0–5,0	Violeta	Vermelho	Púrpura de cresol	7,6–9,2	Amarelo	Púrpura
Alaranjado de etila	3,4–4,8	Vermelho	Amarelo	Azul de timol	8,0–9,6	Amarelo	Azul
Verde de bromocresol	3,8–5,4	Amarelo	Azul	Fenolftaleína	8,0–9,6	Incolor	Rosa
Vermelho de metila	4,8–6,0	Vermelho	Amarelo	Timolftaleína	8,3–10,5	Incolor	Azul
Vermelho de clorofenol	4,8–6,4	Amarelo	Vermelho	Amarelo de alizarina	10,1–12,0	Amarelo	Vermelho-alaranjado
Púrpura de bromocresol	5,2–6,8	Amarelo	Púrpura	Nitramina	10,8–13,0	Incolor	Marrom-alaranjado
p-Nitrofenol	5,6–7,6	Incolor	Amarelo	Tropaeolina O	11,1–12,7	Amarelo	Laranja

Demonstração 9-2 Indicadores e Ácido Carbônico[4]

Esta demonstração é apenas pura diversão. Adicione 900 mL de água a duas provetas graduadas de 1 L, providas, cada uma delas, de uma barra magnética de agitação. A seguir, adicione a cada uma das provetas 10 mL de uma solução de NH_3 1 M. Adicione, então, 2 mL de solução do indicador fenoftaleína a uma das provetas e 2 mL do indicador azul de bromotimol à outra. Ambos os indicadores irão adquirir a cor correspondente às suas espécies básicas.

Adicione agora alguns pedaços de gelo seco (CO_2 sólido) a cada proveta. Conforme o CO_2 vai borbulhando em cada proveta o líquido vai se tornando mais ácido. Inicialmente desaparece a cor vermelha da fenolftaleína. Pouco tempo depois o pH do meio, na segunda proveta, diminui o suficiente para mudar a cor do meio de azul para verde, mas não o suficiente para mudar a cor para amarelo.

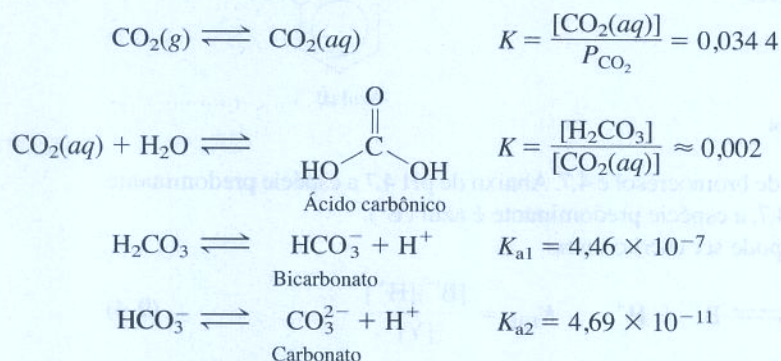
Através de um tubo de Tygon adicione, *ao fundo* de cada proveta, 20 mL de HCl 6 M. Agita-se então cada solução por alguns segundos por meio da barra magnética. Explique o que se observa. A sequência de eventos pode ser vista na Prancha 4 no Encarte em Cores.

Quando o CO_2 se dissolve em água forma-se ácido carbônico, que possui dois prótons ácidos:

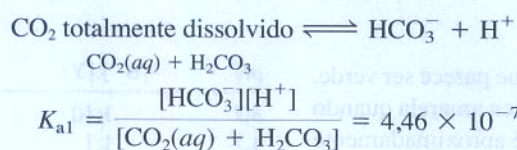
$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq) \qquad K = \frac{[CO_2(aq)]}{P_{CO_2}} = 0{,}034\,4$$

$$CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Ácido carbônico}}{HO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH} \qquad K = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2(aq)]} \approx 0{,}002$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons \underset{\text{Bicarbonato}}{HCO_3^-} + H^+ \qquad K_{a1} = 4{,}46 \times 10^{-7}$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons \underset{\text{Carbonato}}{CO_3^{2-}} + H^+ \qquad K_{a2} = 4{,}69 \times 10^{-11}$$

O valor $K_{a1} = 4{,}46 \times 10^{-7}$ se refere à equação

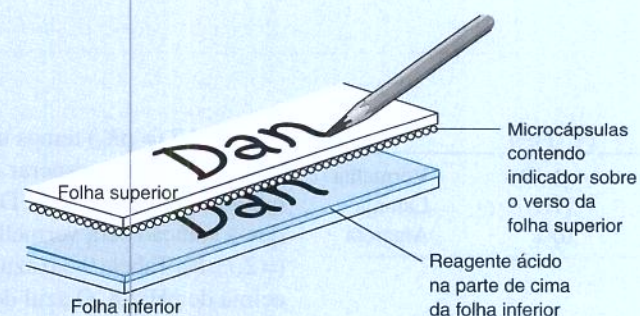
$$\underset{CO_2(aq)\,+\,H_2CO_3}{CO_2 \text{ totalmente dissolvido}} \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$$

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[CO_2(aq) + H_2CO_3]} = 4{,}46 \times 10^{-7}$$

Apenas cerca de 0,2% do CO_2 dissolvido estão na forma de H_2CO_3. Se o valor verdadeiro da $[H_2CO_3]$ fosse usado no lugar da $[H_2CO_3 + CO_2(aq)]$ a constante de equilíbrio seria ~2×10^{-4}.

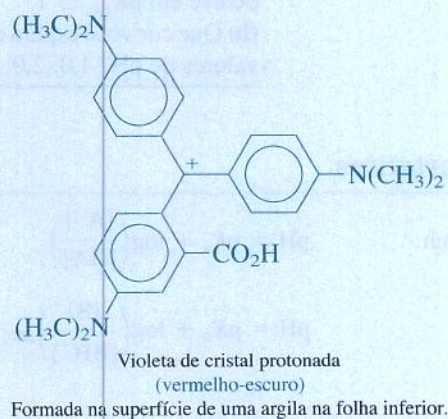
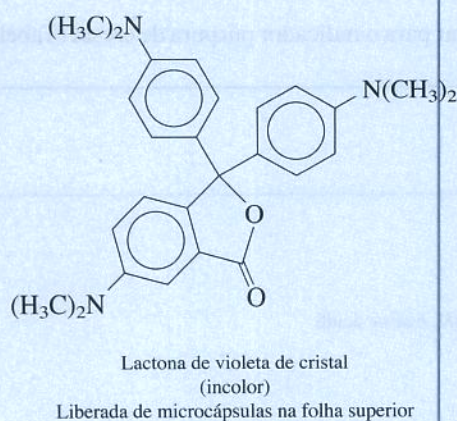
Boxe 9-2 O Segredo do Papel de Cópia sem Carbono[5]

De volta àqueles dias quando os dinossauros vagavam pela Terra e eu era uma criança, as pessoas tinham de inserir uma folha suja de papel carbono entre duas folhas de modo que a reprodução do que se escrevia na folha de cima aparecesse na folha abaixo do papel carbono. Por isso foi inventado o papel de cópia sem carbono, a fim de realizar a mesma tarefa sem a necessidade de uma folha extra de papel carbono.

O segredo do papel de cópia sem carbono é um indicador ácido-base contido no interior de microcápsulas poliméricas inseridas no verso da folha superior. Quando você escreve sobre ela a pressão de sua caneta quebra as microcápsulas, o que libera o indicador ali contido.

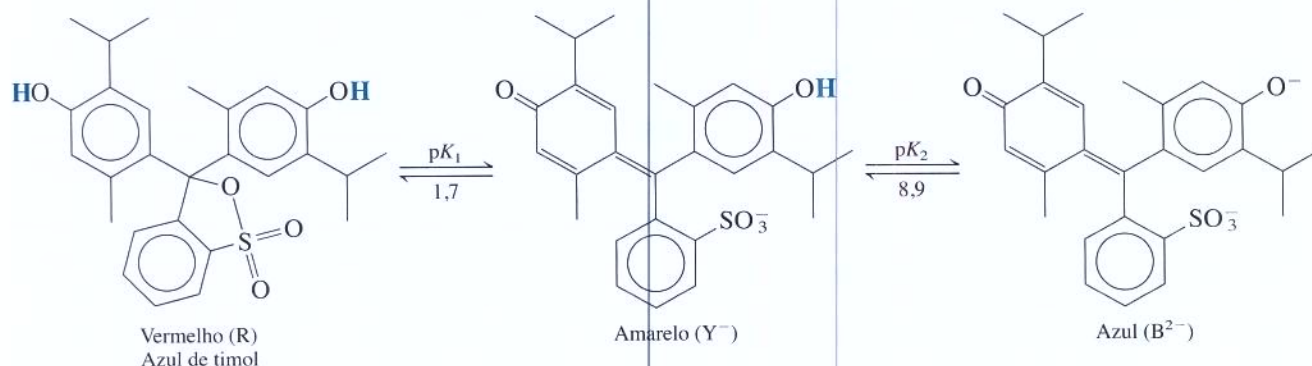
O indicador é adsorvido pela parte de cima da folha inferior, a qual é coberta com partículas microscópicas de um material ácido como uma argila conhecida como bentonita. Essa argila contém camadas de aluminossilicato negativamente carregadas e íons hidrônio (H_3O^+) entre as camadas para balancear as cargas negativas. O indicador adsorvido reage com o íon hidrônio produzindo um produto colorido que aparece como uma cópia de sua escrita na folha de baixo.

$(H_3C)_2N$ $N(CH_3)_2$ $(H_3C)_2N$ $\xrightarrow{H^+}$ $(H_3C)_2N$ $N(CH_3)_2$ CO_2H $(H_3C)_2N$

Lactona de violeta de cristal
(incolor)
Liberada de microcápsulas na folha superior

Violeta de cristal protonada
(vermelho-escuro)
Formada na superfície de uma argila na folha inferior.

9-2 ilustra a variação de cor dos indicadores, e o Boxe 9-2 descreve uma aplicação dos indicadores no dia a dia.

Alguns indicadores aparecem duas vezes na Tabela 9-3, com dois conjuntos diferentes de cores. Um exemplo é o azul de timol, que perde um próton com um pK de 1,7 e um segundo próton com um pK de 8,9:

$$\text{R} \underset{1,7}{\overset{pK_1}{\rightleftharpoons}} \text{Y}^- \underset{8,9}{\overset{pK_2}{\rightleftharpoons}} \text{B}^{2-}$$

Vermelho (R)
Azul de timol

Amarelo (Y^-)

Azul (B^{2-})

Abaixo do pH 1,7 a espécie predominante é vermelha (R); entre pH 1,7 e pH 8,9 a espécie predominante é amarela (Y^-); e acima de pH 8,9 a espécie predominante é azul (B^{2-}). A sequência da mudança de cor para o azul de timol é mostrada na Prancha 45 do Encarte em Cores.

O equilíbrio entre R e Y^- pode ser escrito como

$$R \rightleftharpoons Y^- + H^+ \qquad K_1 = \frac{[Y^-][H^+]}{[R]}$$

$$pH = pK_1 + \log\left(\frac{[Y^-]}{[R]}\right) \qquad (9\text{-}5)$$

pH	$[Y^-]$:[R]	Cor
0,7	1:10	Vermelha
1.7	1:1	Laranja
2,7	10:1	Amarela

Em pH 1,7 (= pK_1) temos uma mistura 1:1 entre espécies vermelha e amarela, que parece ser laranja. Podemos esperar que a solução fique vermelha quando $[R]/[Y^-] \gtrsim 10/1$ e amarela quando $[Y^-]/[R] \gtrsim 10/1$. Da equação de Henderson-Hasselbalch (Equação 9-5) podemos ver que a solução será vermelha quando pH $\lesssim pK_1 - 1$ (= 0,7) e amarela quando pH $\gtrsim pK_1 + 1$ (= 2,7). Na Tabela 9-3 o azul de timol é apresentado como vermelho abaixo de pH 1,2 e amarelo acima de pH 2,8. O azul de timol sofre outra transição, do amarelo para o azul, entre pH 8,0 e 9,6. Nesse intervalo várias tonalidades de verde são observadas.

Pergunte a Você Mesmo

9-E. **(a)** Explique a origem da regra prática que diz que a mudança de cor de um indicador ocorre em $pK_{HIn} \pm 1$.
(b) Que cor você espera observar para o indicador púrpura de cresol (Tabela 9-3) nos seguintes valores de pH? 1,0; 2,0; 3,0.

Equações Importantes

Henderson-Hasselbalch

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[B]}{[BH^+]}\right) \leftarrow pK_a \text{ é } \textit{deste} \text{ ácido}$$

Termos Importantes

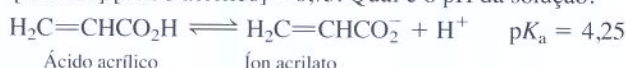
equação de Henderson-Hasselbalch — indicador — tampão

Problemas

9-1. Explique o que ocorre quando se adiciona um ácido a um tampão e o pH não varia muito.

9-2. Por que o pH de um tampão é praticamente independente da concentração?

9-3. Uma solução contém 63 pares conjugados ácido-base diferentes. Entre eles estão o ácido acrílico e o íon acrilato, cuja razão [acrilato]/[ácido acrílico] = 0,75. Qual é o pH da solução?

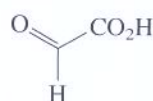
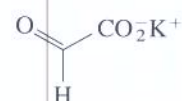
$$\underset{\text{Ácido acrílico}}{H_2C{=}CHCO_2H} \rightleftharpoons \underset{\text{Íon acrilato}}{H_2C{=}CHCO_2^-} + H^+ \qquad pK_a = 4{,}25$$

9-4. A Tabela 9-1 mostra a relação do pH com a razão $[A^-]/[HA]$.
(a) Use a equação de Henderson-Hasselbalch para mostrar que pH = pK_a + 2 quando $[A^-]/[HA] = 100$.
(b) Encontre o valor da razão $[A^-]/[HA]$ quando pH = $pK_a - 3$.
(c) Encontre o pH quando $[A^-]/[HA] = 10^{-4}$.

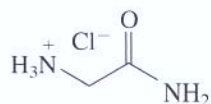
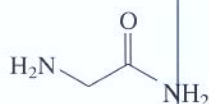
9-5. Explique por que o indicador vermelho de cresol muda de cor quando o pH é reduzido de 10 para 6. Que cores serão observadas em pH 10, 8 e 6? Por que a transição de cor requer cerca de 2 unidades de pH para se completar?

9-6. Sabendo que pK_b para o íon iodato (IO_3^-) é 13,83, encontre o valor do quociente $[HIO_3]/[IO_3^-]$ numa solução de iodato de sódio em **(a)** pH 7,00; **(b)** pH 1,00.

9-7. Sabendo que o pK_b para o íon nitrito (NO_2^-) é 10,85, calcule o quociente $[HNO_2]/[NO_2^-]$ numa solução de nitrito de sódio em **(a)** pH 2,00; **(b)** pH 10,00.

9-8. Escreva a equação de Henderson-Hasselbalch para uma solução de metilamina. Calcule o quociente $[CH_3NH_2]/[CH_3NH_3^+]$ em **(a)** pH 4,00; **(b)** pH 10,645; **(c)** pH 12,00.

9-9. Encontre o pH de uma solução preparada a partir de 2,53 g de ácido oxoacético, 5,13 g de oxoacetato de potássio e 103 g de água.

O=CH–CO_2H — Ácido oxoacético, MF 74,04

O=CH–$CO_2^-K^+$ — Oxoacetato de potássio, MF 112,13

9-10. **(a)** Encontre o pH de uma solução preparada dissolvendo-se 1,00 g de cloridrato de glicinamida mais 1,00 g de glicinamida em 0,100 L.

Cloridrato de glicinamida (BH^+)
MF 110,54, $pK_a = 8{,}20$

Glicinamida (B)
MF 74,08

(b) Quantos gramas de glicinamida devem ser adicionados a 1,00 g de cloridrato de glicinamida para se obter 100 mL de uma solução com pH 8,00?

(c) Qual deve ser o pH se à solução em (a) forem misturados 5,00 mL de HCl 0,100 M?

(d) Qual deve ser o pH se à solução em (c) forem misturados 10,00 mL de NaOH 0,100 M?

9-11. (a) Escreva as reações químicas cujas constantes de equilíbrio sejam K_b e K_a para o imidazol e o cloridrato de imidazol, respectivamente.

(b) Calcule o pH de 100 mL de uma solução contendo 1,00 g de imidazol (MF 68,08) e 1,00 de cloridrato de imidazol (MF 104,54).

(c) Calcule o pH da solução após adicionar 2,30 mL de uma solução de $HClO_4$ 1,07 M.

(d) Quantos mililitros de uma solução de $HClO_4$ 1,07 M devem ser adicionados a 1,00 g de imidazol para se obter um pH de 6,993?

9-12. (a) Calcule o pH de uma solução preparada pela mistura de 0,080 0 mol de ácido cloroacético e 0,040 0 mol de cloroacetato de sódio em 1,00 L de água.

(b) Usando inicialmente seu raciocínio e então a equação de Henderson-Hasselbalch, determine o pH de uma solução preparada dissolvendo-se todos os seguintes compostos em um volume total de 1,00 L: 0,180 mol de $ClCH_2CO_2H$, 0,020 mol de $ClCH_2CO_2Na$, 0,080 mol de HNO_3 e 0,080 mol de $Ca(OH)_2$. Admita que o $Ca(OH)_2$ se dissocia completamente.

9-13. Quantos mililitros de HNO_3 0,246 M devem ser adicionados a 213 mL de uma solução de 2,2'-bipiridina 0,006 66 M para se obter um pH de 4,19?

9-14. Quantos mililitros de KOH 0,626 M devem ser adicionados a uma solução contendo 5,00 g de HEPES (Tabela 9-2) para se alcançar um pH de 7,40?

9-15. Quantos mililitros de HBr 0,113 M devem ser adicionados a 52,2 mL de morfolina 0,013 4 M para se obter uma solução com pH igual a 8,00?

9-16. Considerando-se um tampão com uma determinada concentração, como, por exemplo, 0,05 M, que tampão da Tabela 9-2 terá a maior capacidade de tamponamento em pH **(a)** 4,00; **(b)** 7,00; **(c)** 10,00? **(d)** Que outros tampões na Tabela 9-2 seriam úteis em pH 10,00?

9-17. Que sistema tampão terá a maior capacidade de tamponamento em pH 9,0? **(i)** dimetilamina/íon dimetilamônio; **(ii)** amônia/íon amônio; **(iii)** hidroxilamina/íon hidroxilamônio; **(iv)** 4-nitrofenol/íon 4-nitrofenolato.

9-18. (a) Você precisa de NaOH ou de HCl para levar o pH de uma solução 0,050 0 M de HEPES (Tabela 9-2) para 7,45?

(b) Descreva como preparar 0,250 L de uma solução de HEPES 0,050 0 M com pH 7,45.

9-19. (a) Descreva como preparar 0,500 L de tampão imidazol 0,100 M com pH 7,50, partindo de cloridrato de imidazol. Você usaria NaOH ou HCl para ajustar o pH em 7,50?

(b) Partindo do imidazol, você precisaria de NaOH ou de HCl para levar o pH a 7,50?

9-20. (a) Calcule quantos mililitros de HCl 0,100 M devem ser adicionados a uma massa (em gramas) de acetato de sódio diidratado ($NaOAc \cdot 2H_2O$, MF 118,06) para preparar 250 mL de um tampão 0,100 M de pH 5,00.

(b) Ao misturar as quantidades que você calculou o pH não será 5,00. Descreva como você efetivamente prepararia este tampão no laboratório.

9.21. O vermelho de cresol possui *duas* faixas de transição, que podem ser vistas na Tabela 9-3. Que cor você espera que ele tenha nos valores de pH vistos a seguir?
(a) 0; **(b)** 1; **(c)** 6; **(d)** 9.

9-22. Considere o tampão na Figura 9-2 que tem um pH inicial de 6,200 e pK_a igual a 5,000. Ele foi preparado a partir de p mol de A^- mais q mol de HA de modo que $p + q = 1$ mol.

(a) Se número de mols de HA = q e número de mols de $A^- = 1 - q$, use a equação de Henderson-Hasselbalch para encontrar os valores de p e q.

(b) Calcule a variação de pH quando 0,010 0 mol de H^+ forem adicionados ao tampão. Você obteve o mesmo valor mostrado na Figura 9-2? Para as finalidades deste problema, expresse o pH com três casas decimais.

9-23. Preparou-se um tampão amônia com pH 9,50 a 25°C, que foi em seguida aquecido a 37°C. O pH da solução muda porque o pK_a muda. Usando $\Delta(pK_a)/\Delta T$ da Tabela 9-2, estime o pH a ser observado em 37°C.

9-24. *Planilha da Equação de Henderson-Hasselbalch*. Prepare uma planilha com a constante $pK_a = 4$ na coluna A. Digite o título $[A^-]/[HA]$ para a coluna B e insira diversos valores na faixa entre 0,001 e 1,000. Na coluna C registre o pH com base na equação de Henderson-Hasselbalch usando pK_a da coluna A e $[A^-]/[HA]$ da coluna B. Na coluna D registre $\log([A^-]/[HA])$. Use os valores das colunas C e D para preparar um gráfico de pH contra $\log([A^-]/[HA])$. Explique a forma do gráfico obtido.

Como Você Faria Isso?

9-25. Podemos medir as concentrações das duas formas de um indicador como o verde de bromocresol em uma solução medindo a absorção da luz visível em dois comprimentos de onda apropriados. Um comprimento de onda é aquele em que a espécie amarela tem a absorção máxima e o outro comprimento de onda corresponde à absorção máxima da espécie azul. Caso saibamos quanto de cada espécie absorve em cada comprimento de onda, podemos deduzir as concentrações de ambas as espécies a partir das duas medidas. Sugira um procedimento que utilize uma medida óptica de absorção para encontrar o pH de uma solução.

Notas e Referências

1. W. Tan, S.-Y. Shi, S. Smith, D. Birnbaum, e R. Kopelman, *Science* **1992**, *258*, 778; W. Tan, S.-Y. Shi, e R. Kopelman, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 2985; J. Ji, N. Rosenzweig, C. Griffin, e Z. Rosenzweig, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 3497; K. P. McNamara, T. Nguyen, G. Dumitrascu, J. Ji, N. Rosenzweig, e Z. Rosenzweig, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 3240.

2. H. N. Po e N. M. Senozan, *J. Chem. Ed.* **2001**, *78*, 1499; R. de Levie, *J. Chem. Ed.* **2003**, *80*, 146.

3. R. L. Barrett, *J. Chem. Ed.* **1955**, *32*, 78.

4. Você pode encontrar mais demonstrações com indicadores em J. T. Riley, *J. Chem. Ed.* **1977**, *54*, 29. A química do ácido carbônico é discutida por M. Kern, *J. Chem. Ed.* **1960**, *37*, 14.

5. M. A. White, *J. Chem. Ed.* **1998**, *75*, 1119.

Análise de Nitrogênio pelo Método de Kjeldahl: A Química por trás da Manchete

Em 2007 cães e gatos de estimação na América do Norte começaram a morrer, aparentemente de insuficiência renal. Em poucas semanas a misteriosa doença foi rastreada, levando aos alimentos para animais contendo ingredientes importados da China. Constatou-se que melamina, utilizada na fabricação de plásticos, foi deliberadamente adicionada aos ingredientes dos alimentos "numa tentativa de cumprir exigências contratuais sobre o teor de proteína nos produtos".[1] Ácido cianúrico, usado para desinfecção de piscinas, também foi encontrado nos alimentos. A melamina sozinha não causa insuficiência renal, mas a combinação de melamina e ácido cianúrico sim.

Melamina
(66,6% p/p de nitrogênio)

Ácido cianúrico
(32,6% p/p de nitrogênio)

O que esses compostos têm a ver com proteínas? Nada – exceto que eles são ricos em nitrogênio. As proteínas, que contém ~16% p/p de nitrogênio, são a principal fonte de nitrogênio nos alimentos. A análise de nitrogênio pelo método de Kjeldahl, descrita na Seção 10-6, é utilizada como uma medição substitutiva de proteínas em alimentos. (A análise por combustão, descrita na Seção 7-4, é outro método comum para determinação do teor de nitrogênio em alimentos.) Por exemplo, se o alimento contém 10% p/p de proteína ele conterá ~16% de 10% = 1,6% p/p de nitrogênio. Se você mede 1,6% p/p de nitrogênio no alimento, você pode concluir que o alimento contém ~10 % p/p de proteína. A melamina contém 66,6% p/p de nitrogênio, quatro vezes mais do que a proteína. A adição de 1% p/p de melamina ao alimento faz parecer que ele contém um adicional de 4% p/p de proteína, de acordo com a análise de nitrogênio.

Fonte de proteína	% p/p de nitrogênio
Carne	16,0
Plasma sanguíneo	15,3
Leite	15,6
Farinha	17,5
Ovo	14,9

D. J. Holme and H. Peck, *Analytical Biochemistry*, 3rd ed. (New York: Addison Wesley Longman, 1998), p. 388.

CAPÍTULO 10

Titulações Ácido-Base

Em uma *titulação* medimos a quantidade de um reagente conhecido necessário para reagir com uma amostra desconhecida. A partir dessa quantidade deduzimos a concentração do analito na amostra desconhecida. As titulações de ácidos e bases estão entre os procedimentos mais difundidos em análises químicas. Por exemplo, no final deste capítulo veremos como titulações ácido-base são utilizadas para determinar o teor de nitrogênio em alimentos, que é uma medida do teor de proteína.

10-1 Titulação de uma Base Forte com um Ácido Forte

Para cada tipo de titulação estudada neste capítulo *nosso objetivo é construir um gráfico que mostre como o pH varia com a adição do titulante*. Se isso for possível, podemos entender o que está ocorrendo durante a titulação e seremos capazes de interpretar uma curva de titulação experimental.

O primeiro passo consiste em escrever a reação química balanceada entre o titulante e o analito. Então usamos essa reação para calcular a composição e o pH após cada adição de titulante. Vamos considerar a titulação de 50,00 mL de uma solução de KOH 0,020 00 M com uma solução de HBr 0,100 0 M. A reação química entre o titulante e o analito é simplesmente

Primeiramente, escrevemos a reação entre o *titulante* e o *analito*.

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O \qquad K = \frac{1}{K_w} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$$

A reação de titulação.

Como a constante de equilíbrio para essa reação é 10^{14}, é correto dizermos que ela "ocorre completamente". Antes do ponto de equivalência *qualquer quantidade de H^+ adicionada consumirá uma quantidade estequiométrica de OH^-.*

Ponto de equivalência: quando o número de mols adicionados do titulante é exatamente o suficiente para reagir estequiometricamente com todo o analito.

Um bom ponto de partida é calcularmos o volume de HBr (V_e) necessário para atingir o ponto de equivalência:

$$\underbrace{(V_e\,(\text{mL}))(0{,}100\ 0\ \text{M})}_{\text{mmol de HBr no ponto de equivalência}} = \underbrace{(50{,}00\ \text{mL})(0{,}020\ 00\ \text{M})}_{\text{mmol de OH}^- \text{ sendo titulado}} \Rightarrow V_e = 10{,}00\ \text{mL}$$

$$\text{mL} \times \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \text{mmol}$$

Você pode fazer todos os cálculos usando mol e L em vez de mmol e mL, se você desejar. Achamos que utilizar mmol e mL é mais conveniente.

Quando 10,00 mL de HBr tiverem sido adicionados, a titulação estará completa. Antes do V_e, haverá excesso de OH^- que não reagiu. Após V_e, haverá excesso de H^+ na solução.

Na titulação de uma base forte com um ácido forte teremos três regiões na curva de titulação que necessitarão de diferentes modos de cálculo:

1. Antes de se atingir o ponto de equivalência o pH é determinado pelo excesso de OH^- na solução.

2. No ponto de equivalência a quantidade de H^+ adicionada é exatamente o suficiente para reagir com todo o OH^- para formar H_2O. O pH é determinado pela dissociação da água.
3. Após o ponto de equivalência o pH é determinado pelo excesso de H^+ na solução.

Daremos um exemplo de cálculo para cada uma das regiões.

Região 1: Antes do Ponto de Equivalência

Antes do ponto de equivalência existe um excesso de OH^-.

Antes de adicionarmos o titulante HBr, que se encontra na bureta, o frasco do analito contém 50.00 mL de solução 0,020 00 M de KOH, o que corresponde a (50.00 mL) (0,020 00 M) = 1,000 mmol de OH^-. Lembre-se de que mL × (mol/L) = mmol.

Se adicionamos 3,00 mL da solução de HBr adicionaremos (3,00 mL) (0,100 0 M) = 0,300 mmol de H^+, que consumirão 0,300 mmol de OH^-.

$$OH^- \text{ restante} = \underbrace{1{,}000 \text{ mmol}}_{OH^- \text{ inicial}} - \underbrace{0{,}300 \text{ mmol}}_{\substack{OH^- \text{ consumido} \\ \text{pelo HBr}}} = 0{,}700 \text{ mmol}$$

O volume total no frasco é agora 50,00 mL + 3,00 mL = 53,00 mL. Portanto, a concentração de OH^- no frasco é

$$\frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \text{M}$$

$$[OH^-] = \frac{0{,}700 \text{ mmol}}{53{,}00 \text{ mL}} = 0{,}013\ 2 \text{ M}$$

A partir da concentração de OH^- é fácil determinar o valor do pH:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{0{,}013\ 2} = 7{,}5_8 \times 10^{-13} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log(7{,}5_8 \times 10^{-13}) = 12{,}12$$

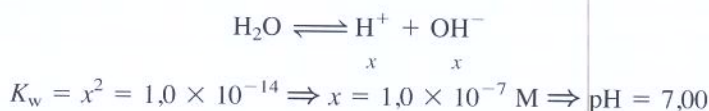
Desafio Calcule a $[OH^-]$ e o pH quando 6,00 mL de HBr são adicionados. Compare as suas respostas com o valor da Tabela 10-1.

Se fosse necessário você poderia reproduzir todos os cálculos antes do ponto de equivalência apresentado na Tabela 10-1, da mesma maneira que fizemos para o ponto dos 3,00 mL. (Uma planilha de cálculo seria útil.) O volume de ácido adicionado é simbolizado por V_a e o pH é expresso com duas casas decimais, independentemente de quantos algarismos significativos estão envolvidos. Fazemos isso por motivos de coerência e também porque 0,01 é um valor próximo do limite de exatidão em medidas de pH.

Região 2: No Ponto de Equivalência

No ponto de equivalência uma quantidade suficiente de H^+ foi adicionada para reagir com todo o OH^-. Podemos preparar a mesma solução dissolvendo KBr em água. O pH do ponto de equivalência da titulação ácido forte-base forte é determinado pela dissociação da água:

$$\underset{}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{x}{OH^-}$$

$$K_w = x^2 = 1{,}0 \times 10^{-14} \Rightarrow x = 1{,}0 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 7{,}00$$

No ponto de equivalência o pH = 7,00, mas *somente* para uma reação ácido forte-base forte.

O pH no ponto de equivalência, na titulação de qualquer base (ou ácido) forte com ácido (ou base) forte, será 7,00 a 25°C.

Como descobriremos logo a seguir, *o pH **não** é 7,00 no ponto de equivalência na titulação de ácidos ou bases fracos*. O pH é 7,00 apenas se tanto o titulante quanto o analito forem fortes.

Região 3: Após o Ponto de Equivalência

Após o ponto de equivalência, há excesso de H^+.

Após o ponto de equivalência existe excesso de HBr. Por exemplo, no ponto onde 10,50 mL de HBr foram adicionados há um excesso de 10,50 – 10,00 = 0,50 mL. O número de mols em excesso de H^+ é igual a

$$\text{excesso de } H^+ = (0{,}50 \text{ mL})(0{,}100\ 0 \text{ M}) = 0{,}050 \text{ mmol}$$

Tabela 10-1 Cálculo da curva de titulação para 50,00 mL de uma solução de KOH 0,020 00 M titulados com uma solução de HBr 0,100 0 M

	mL de HBr adicionado (V_a)	Concentração de OH^- que não reagiu (M)	Concentração do excesso de H^+ (M)	pH
Região 1 (excesso de OH^-)	0,00	0,020 0		12,30
	1,00	0,017 6		12,24
	2,00	0,015 4		12,18
	3,00	0,013 2		12,12
	4,00	0,011 1		12,04
	5,00	0,009 09		11,95
	6,00	0,007 14		11,85
	7,00	0,005 26		11,72
	8,00	0,003 45		11,53
	9,00	0,001 69		11,22
	9,50	0,000 840		10,92
	9,90	0,000 167		10,22
	9,99	0,000 016 6		9,22
Região 2	10,00	—	—	7,00
Região 3 (excesso de H^+)	10,01		0,000 016 7	4,78
	10,10		0,000 166	3,78
	10,50		0,000 826	3,08
	11,00		0,001 64	2,79
	12,00		0,003 23	2,49
	13,00		0,004 76	2,32
	14,00		0,006 25	2,20
	15,00		0,007 69	2,11
	16,00		0,009 09	2,04

Usando o volume total da solução (50,00 + 10,50 = 60,50 mL) determinamos o pH:

$$[H^+] = \frac{0{,}050\ \text{mmol}}{60{,}50\ \text{mL}} = 8{,}2_6 \times 10^{-4}\ \text{M} \Rightarrow \text{pH} = -\log(8{,}2_6 \times 10^{-4}) = 3{,}08$$

A Curva de Titulação

A curva de titulação na Figura 10-1 é um gráfico de pH *contra* V_a, o volume de ácido adicionado. A variação brusca do pH perto do ponto de equivalência é característica de toda titulação aplicável analiticamente. A curva é mais inclinada no ponto de equivalência, o que significa que o coeficiente angular é maior. O pH no ponto de equivalência é 7,00 *apenas* em titulações ácido forte-base forte. Se ambos ou um dos reagentes é fraco o pH do ponto de equivalência *não* é 7,00.

Figura 10-1 Curva de titulação calculada mostrando como o pH varia quando uma solução de HBr 0,100 0 M é adicionada a 50,00 mL de uma solução de KOH 0,020 00 M. No ponto de equivalência a curva é mais inclinada. A primeira derivada é um máximo e a segunda derivada é 0. Discutiremos derivadas mais adiante, neste capítulo.

Exemplo **Titulação de Ácido Forte com Base Forte**

Determine o pH quando 12,74 mL de uma solução 0,087 42 M de NaOH foram adicionados a 25,00 mL de $HClO_4$ 0,066 66 M.

SOLUÇÃO A reação de titulação é $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$. O ponto de equivalência é

$$\underbrace{(V_e\ (\text{mL}))(0{,}087\ 42\ \text{M})}_{\text{mmol de NaOH no ponto de equivalência}} = \underbrace{(25{,}00\ \text{mL})(0{,}066\ 66\ \text{M})}_{\text{mmol de HClO}_4\ \text{sendo titulados}} \Rightarrow V_e = 19{,}06\ \text{mL}$$

Em V_b (volume de base) = 12,74 mL há excesso de ácido na solução:

$$H^+ \text{ restante} = \underbrace{(25{,}00\ \text{mL})(0{,}066\ 66\ \text{M})}_{\text{mmol iniciais de } HClO_4} - \underbrace{(12{,}74\ \text{mL})(0{,}087\ 42\ \text{M})}_{\text{mmol adicionados de NaOH}} = 0{,}553\ \text{mmol}$$

$$[H^+] = \frac{0{,}553\ \text{mmol}}{(25{,}00 + 12{,}74)\ \text{mL}} = 0{,}014\ 7\ \text{M}$$

$$\text{pH} = -\log(0{,}014\ 7) = 1{,}83$$

Teste a Você Mesmo Determine o pH quando 20,00 mL de solução de NaOH 0,087 42 M forem adicionados a 25,00 mL de $HClO_4$ 0,066 66 M. (**Resposta:** 11,26).

Pergunte a Você Mesmo

10-A. Qual é o volume de equivalência na titulação de 50,00 mL de solução 0,010 0 M de NaOH com HCl 0,100 M? Calcule o pH nos seguintes pontos: V_a = 0,00; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 4,50; 4,90; 4,99; 5,00; 5,01; 5,10; 5,50; 6,00; 8,00 e 10,00 mL. Faça um gráfico de pH *contra* V_a.

10-2 Titulação de Ácido Fraco com Base Forte

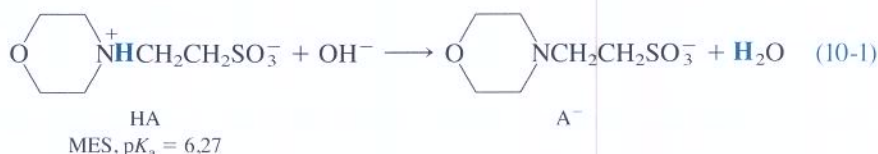
A titulação de um ácido fraco com uma base forte nos faz utilizar todo o conhecimento que temos sobre a química ácido-base. O exemplo que vamos considerar é a titulação de 50,00 mL de uma solução de MES 0,020 00 M com solução de NaOH 0,100 0 M. MES é a abreviatura para o ácido 2-(*N*-morfolino)etanossulfônico, que é um ácido fraco com pK_a = 6,27. É largamente utilizado em bioquímica como solução-tampão na região de pH 6.

A *reação de titulação* é

Iniciamos sempre escrevendo a reação de titulação.

$$O\langle\ \rangle\overset{+}{N}HCH_2CH_2SO_3^- + OH^- \longrightarrow O\langle\ \rangle NCH_2CH_2SO_3^- + H_2O \quad (10\text{-}1)$$

HA (MES, pK_a = 6,27) → A^-

Forte + fraco → reação completa.

A Reação 10-1 é o inverso da reação de K_b para a base A^-. A constante de equilíbrio é $1/K_b = 1/(K_w/K_{HA}) = 5{,}4 \times 10^7$. A constante de equilíbrio é tão grande que podemos dizer que a reação ocorre "completamente" após cada adição de OH^-. Como vimos no Boxe 9-1, *forte + fraco reagem completamente.*

É útil calcularmos inicialmente o volume de base necessário para atingir o ponto de equivalência. Uma vez que 1 mol de OH^- reage com 1 mol de MES, podemos dizer

$$\underbrace{(V_e\ (\text{mL}))(0{,}100\ 0\ \text{M})}_{\text{mmol de base}} = \underbrace{(50{,}00\ \text{mL})(0{,}020\ 00\ \text{M})}_{\text{mmol de HA}} \Rightarrow V_e = 10{,}00\ \text{mL}$$

As quatro regiões da curva de titulação são suficientemente importantes para serem mostradas na contracapa deste livro.

Os cálculos da titulação para esse problema envolvem quatro procedimentos algébricos diferentes:

1. Antes da adição de qualquer quantidade de base a solução contém apenas HA em água. Este é um problema de ácido fraco cujo pH é estabelecido pelo equilíbrio

$$HA \xrightleftharpoons{Ka} H^+ + A^-$$

2. A partir da primeira adição de NaOH até imediatamente antes do ponto de equivalência há uma mistura de HA que não reagiu, mais o A^- produzido pela Reação 10-1. *Aha! Um sistema-tampão!* Podemos usar a equação de Henderson-Hasselbalch para determinar o pH.
3. No ponto de equivalência "todo" o HA foi convertido em A^-, a base conjugada. Portanto, o pH será maior do que 7. O problema é como se a solução tivesse sido feita dissolvendo-se A^- em água. Temos um problema de base fraca cujo pH é estabelecido pela reação

$$A^- + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} HA + OH^- \qquad K_b = K_w/K_a$$

4. Além do ponto de equivalência um excesso de NaOH é adicionado à solução de A^-, criando-se assim uma mistura de bases forte e fraca. Calculamos o pH como se tivéssemos simplesmente adicionado um excesso de NaOH à água. Desprezamos o pequeno efeito da presença de A^-.

Região 1: Antes da Adição da Base

Antes de adicionar qualquer base temos uma solução de HA 0,020 00 M com um $pK_a = 6{,}27$. Isso é simplesmente um problema de ácido fraco.

A solução inicial contém apenas o *ácido fraco* HA.

$$\underset{F-x}{HA} \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{x}{A^-} \qquad K_a = 10^{-6{,}27}$$

F é a concentração formal de HA, que é igual a 0,020 00 M.

$$\frac{x^2}{0{,}020\,00 - x} = K_a \Rightarrow x = 1{,}0_3 \times 10^{-4} \Rightarrow pH = 3{,}99$$

Região 2: Antes do Ponto de Equivalência

Após termos iniciado a adição de OH^- uma mistura de HA mais A^- é formada pela reação de titulação 10-1. Essa mistura é um tampão cujo pH pode ser calculado com a equação de Henderson-Hasselbalch (9-1), uma vez que o quociente $[A^-]/[HA]$ seja conhecido.

Antes do ponto de equivalência existe uma mistura de HA mais A^- que forma *um sistema-tampão. Aha! Um tampão!*

Equação de Henderson-Hasselbalch: $$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) \qquad (9\text{-}1)$$

Considere o ponto onde 3,00 mL de OH^- foram adicionados:

Reação de titulação:	HA	+	OH^-	$\longrightarrow$	A^-	+	H_2O
mmol inicial	1,000		0,300		—		
mmol final	0,700		—		0,300		

Aha! Um tampão! ($HA + A^-$)

Uma vez que o *quociente* $[A^-]/[HA]$ seja conhecido para qualquer solução, sabemos como calcular o pH dessa solução:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) = 6{,}27 + \log\left(\frac{0{,}300}{0{,}700}\right) = 5{,}90$$

Na Equação de Henderson-Hasselbalch necessitamos inserir apenas as quantidades em mmol, pois os volumes se cancelam no quociente $[A^-]/[HA]$.

O ponto em que o volume de titulante é $\frac{1}{2}V_e$ é um ponto especial em qualquer titulação.

Reação de titulação:	HA	+	OH^-	$\longrightarrow$	A^-	+	H_2O
mmol inicial	1,000		0,500		—		
mmol final	0,500		—		0,500		

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{0{,}500}{0{,}500}\right) = pK_a$$

Quando $V_b = \frac{1}{2}V_e$, $pH = pK_a$. (Quando são consideradas as atividades [Seção 12-2] essa afirmação não é exatamente verdadeira, porém é uma boa aproximação).

Quando o volume de titulante é $\frac{1}{2}V_e$, o $pH = pK_a$ do ácido HA. A partir da curva de titulação experimental você pode determinar o valor do pK_a que é dado pelo valor do pH quando $V_b = \frac{1}{2}V_e$, onde V_b é o volume de base adicionada.

Recomendação. Logo que você reconhecer a existência de uma mistura de HA mais A^- numa solução qualquer *você tem um sistema-tampão!* Pare nesse instante. Você pode calcular o pH a partir do valor do quociente $[A^-]/[HA]$ com a equação de Henderson-Hasselbalch.

Região 3: No Ponto de Equivalência

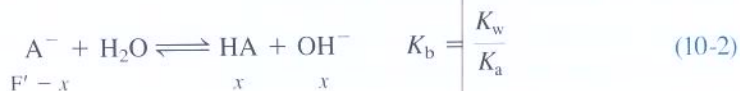
No ponto de equivalência ($V_b = 10{,}00$ mL) a quantidade de NaOH é exatamente aquela suficiente para consumir todo o HA.

No ponto de equivalência o HA foi convertido em A^-, uma *base fraca*.

Reação de titulação:	HA	+	OH^-	$\longrightarrow$	A^-	+	H_2O
mmol inicial	1,000		1,000		—		
mmol final	—		—		1,000		

A solução resultante contém "apenas" A^-. Poderíamos preparar essa mesma solução dissolvendo o sal Na^+A^- em água. Na^+A^- *é uma base fraca*, logo o pH deve ser > 7.

Para calcular o pH de uma base fraca escrevemos a reação dessa base com a água:

$$\underset{F'-x}{A^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{HA} + \underset{x}{OH^-} \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a} \qquad (10\text{-}2)$$

O único ponto mais complicado é que a concentração formal de A^- deixou de ser 0,020 00 M, que era a concentração inicial de HA. A quantidade inicial de 1,000 mmol de HA em 50,00 mL foi diluída com 10,00 mL de titulante:

$$[A^-] = \frac{1{,}000\ \text{mmol}}{(50{,}00 + 10{,}00)\ \text{mL}} = 0{,}016\ 67\ \text{M} \equiv F'$$

Representando a concentração formal de A^- como F′, podemos determinar o pH a partir da Reação 10-2:

$$\frac{x^2}{F' - x} = K_b = \frac{K_w}{K_a} = 1{,}8_6 \times 10^{-8} \Rightarrow x = 1{,}7_6 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

$$\text{pH} = -\log[H^+] = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 9{,}25$$

O pH será sempre maior que 7 no ponto de equivalência para uma titulação de um ácido fraco por uma base forte.

O pH no ponto de equivalência nessa titulação é 9,25. **Ele não é 7,00**. O pH do ponto de equivalência será *sempre* maior que 7 para uma titulação de um ácido fraco com uma base forte, pois o ácido é convertido em sua base conjugada no ponto de equivalência.

Região 4: Após o Ponto de Equivalência

A partir de agora assumimos que o valor do pH é governado pelo excesso de OH^-.

Agora estamos adicionando NaOH à solução de A^-. A base NaOH é tão mais forte que a base A^- que é uma aproximação razoável dizer que o pH é estabelecido pela concentração do excesso de OH^- na solução.

Vamos calcular o pH quando V_b = 10,10 mL, que é apenas 0,10 mL além do V_e. O excesso de OH^- é (0,10 mL) (0,100 0 M) = 0,010 mmol, e o volume total da solução é 50,00 + 10,10 mL = 60,10 mL.

Desafio Em V_b = 10,10 mL, mostre que o excesso de NaOH é 0,17 mM. Mostre que F_{A^-} = 17 mM. Mostre que na presença de 0,17 mM de NaOH, 17 mM de A^- produz somente 1,9 μM de OH^-. Ou seja, é justificado ignorarmos A^- em comparação com o excesso de NaOH.

$$[OH^-] = \frac{0{,}010\ \text{mmol}}{50{,}00 + 10{,}10\ \text{mL}} = 1{,}66 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{K_w}{[OH^-]}\right) = 10{,}22$$

A Curva de Titulação

Pontos importantes em uma titulação:
Em $V_b = V_e$, a curva possui a inclinação máxima.
Em $V_b = \frac{1}{2}V_e$, pH = pK_a e o coeficiente angular é mínimo.

A *capacidade de tamponamento* mede a capacidade que uma solução apresenta em resistir a variações de pH.

Um resumo dos cálculos para a titulação do MES com NaOH é mostrado na Tabela 10-2. A curva de titulação na Figura 10-2 tem dois pontos facilmente identificáveis. Um é o ponto de equivalência, que corresponde à parte mais inclinada da curva. O outro ponto importante é o ponto onde $V_b = \frac{1}{2}V_e$ e o pH = pK_a. Esse último ponto é o que possui o menor coeficiente angular, o que significa que é onde o pH varia menos para uma dada adição de NaOH. Essa é uma outra forma de dizer que a capacidade de tamponamento é máxima quando pH = pK_a e [HA] = [A^-].

Tabela 10-2 Cálculo da curva de titulação para 50,00 mL de uma solução de MES 0,020 00 M titulada com uma solução de NaOH 0,100 0 M

	mL de base adicionada (V_b)	pH
Região 1 (ácido fraco)	0,00	3,99
Região 2 (tampão)	0,50	4,99
	1,00	5,32
	2,00	5,67
	3,00	5,90
	4,00	6,09
	5,00	6,27
	6,00	6,45
	7,00	6,64
	8,00	6,87
	9,00	7,22
	9,50	7,55
	9,90	8,27
Região 3 (base fraca)	10,00	9,25
Região 4 (excesso de OH^-)	10,10	10,22
	10,50	10,91
	11,00	11,21
	12,00	11,50
	13,00	11,67
	14,00	11,79
	15,00	11,88
	16,00	11,95

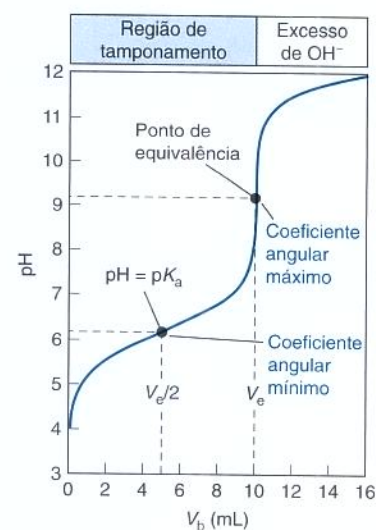



Figura 10-2 Curva de titulação calculada para a reação de 50,00 mL de uma solução de MES 0,020 00 M com uma solução de NaOH 0,100 0 M. Os pontos importantes ocorrem na metade do volume de equivalência (pH = pK_a) e no ponto de equivalência, que é a parte mais inclinada da curva.

Pergunte a Você Mesmo

10-B. Escreva a reação entre o ácido fórmico (Apendice B) e KOH. Qual é o volume equivalente (V_e) na titulação de 50,0 mL de solução de ácido fórmico 0,050 0 M com KOH 0,050 0 M? Calcule o pH nos pontos V_b = 0,0; 10,0; 20,0; 25,0; 30,0; 40,0; 45,0; 48,0; 49,0; 49,5; 50,0; 50,5; 51,0; 52,0; 55,0 e 60,0 mL. Faça o gráfico do pH *contra* V_b. Sem fazer cálculo algum, qual seria o pH em $V_b = \frac{1}{2}V_e$? Os seus resultados calculados concordam com a previsão?

10-3 Titulação de Base Fraca com Ácido Forte

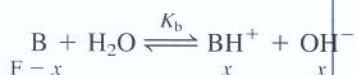
A titulação de uma base fraca com um ácido forte é exatamente o inverso da titulação de um ácido fraco com uma base forte. A *reação da titulação é*

$$B + H^+ \longrightarrow BH^+$$

Como os reagentes são fraca + forte, a reação será essencialmente completa após cada adição de ácido. Existem quatro regiões distintas na curva de titulação:

1. Antes de se adicionar o ácido a solução contém apenas a base fraca, B, em água. O pH é determinado pela reação de K_b:

$$\underset{F-x}{B} + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} \underset{x}{BH^+} + \underset{x}{OH^-}$$

Quando $V_a = 0$, temos um problema de *base fraca*.

2. Entre o ponto inicial e o ponto de equivalência há uma mistura de B e BH^+ – *Aha! Um tampão*! O pH é calculado usando-se a equação

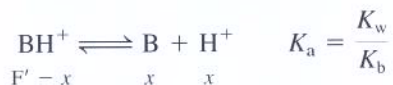
$$pH = pK_a \text{ (para } BH^+) + \log\left(\frac{[B]}{[BH^+]}\right)$$

Quando $0 < V_a < V_e$, temos um *tampão*.

No ponto especial da titulação, onde $V_a = \frac{1}{2}V_e$, pH = pK_a (para BH^+).

3. No ponto de equivalência, B foi convertido em BH^+, um ácido fraco. O pH é calculado considerando-se a reação de dissociação ácida do BH^+.

Quando $V_a = V_e$ a solução contém o *ácido fraco* BH^+.

$$\underset{F'-x}{BH^+} \rightleftharpoons \underset{x}{B} + \underset{x}{H^+} \qquad K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

A concentração formal de BH^+, F', não é a concentração formal de B, pois ocorreu alguma diluição. Como a solução contém BH^+ no ponto de equivalência ela é ácida. *O pH no ponto de equivalência estará abaixo de 7.*

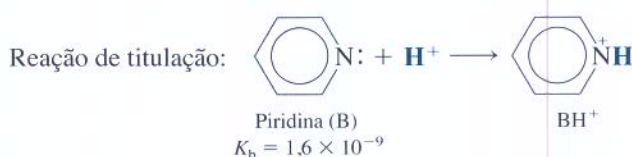
Quando $V_a > V_e$ existe excesso de *ácido forte*.

4. Após o ponto de equivalência há excesso do ácido forte na solução. Tratamos esse problema considerando somente o excesso de H^+ e ignorando a contribuição do ácido fraco, BH^+.

Exemplo Titulação de Piridina com HCl

Considere a titulação de 25,00 mL de uma solução de piridina 0,083 64 M com uma solução de HCl 0,106 7 M, para a qual o ponto de equivalência é V_e = 19,60 mL.

Reação de titulação: Piridina (B) N: + H^+ ⟶ $\overset{+}{N}H$ (BH^+)

Piridina (B) $K_b = 1,6 \times 10^{-9}$

$$\underbrace{(V_e\,(\text{mL}))(0,106\,7\text{ M})}_{\text{mmol de HCl}} = \underbrace{(25,00\text{ mL})(0,083\,64\text{ M})}_{\text{mmol de piridina}} \Rightarrow V_e = 19,60\text{ mL}$$

(a) Determine o pH quando V_a = 4,63 mL, que está antes do V_e, e **(b)** determine o pH no V_e.

SOLUÇÃO (a) Em 4,63 mL parte da piridina foi neutralizada, há, portanto, uma mistura de piridina e de íon piridínio – *Aha! Um tampão!* O número de mmols inicial de é (25,00 mL) (0,083 64 M) = 2,091 mmol. O número de mmols de H^+ adicionado é (4,63 mL) × (0,106 7 M) = 0,494 mmol. Portanto, podemos escrever

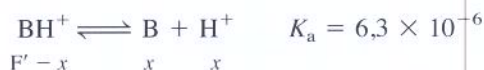
Reação de titulação:	B	+	H^+	⟶	BH^+
mmol inicial	2,091		0,494		—
mmol final	1,597		—		0,494

Aha! Um tampão! (B + BH^+)

pK_{BH^+} é o pK_a *ácido* para o *ácido* BH^+.

$$\text{pH} = \underset{-\log(K_w/K_b)}{pK_{BH^+}} + \log\left(\frac{[B]}{[BH^+]}\right) = 5,20 + \log\left(\frac{1,597}{0,494}\right) = 5,71$$

(b) No ponto de equivalência (19,60 mL) foi adicionada quantidade suficiente de ácido para converter toda a piridina (B) em BH^+. O pH é governado pela dissociação do ácido fraco, BH^+, cuja constante de dissociação ácida é $K_a = K_w/K_b = 6,3 \times 10^{-6}$. A concentração formal de BH^+ é igual ao número de mmols de piridina dividido pelo volume de solução em mL no ponto de equivalência: F' = (2,091 mmol)/(25,00 + 19,60 mL) = 0,046 88 M.

$$\underset{F'-x}{BH^+} \rightleftharpoons \underset{x}{B} + \underset{x}{H^+} \qquad K_a = 6,3 \times 10^{-6}$$

$$\frac{x^2}{F'-x} = \frac{x^2}{0,046\,88 - x} = K_a = 6,3 \times 10^{-6} \Rightarrow x = [H^+] = 5,4_0 \times 10^{-4}\text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[H^+] = 3,27$$

O pH no ponto de equivalência é ácido porque a base fraca foi convertida em um ácido fraco.

 Teste a Você Mesmo Determine o pH quando 19,00 mL de HCl são adicionados. (**Resposta:** 3,70)

? *Pergunte a Você Mesmo*

10-C. **(a)** Por que o pH no ponto de equivalência está necessariamente abaixo de 7 quando uma base fraca é titulada com um ácido forte?
(b) Qual é o volume equivalente na titulação de 100,0 mL de solução de cocaína 0,100 M (Reação 8-19, $K_b = 2{,}6 \times 10^{-6}$) com HNO_3 0,200 M? Calcule o pH em V_a = 0,0; 10,0; 20,0; 25,0; 30,0; 40,0; 49,0; 49,9; 50,0; 50,1; 51,0 e 60,0 mL. Faça um gráfico de pH *contra* V_a.

10-4 Determinação do Ponto Final

O *ponto de equivalência* em uma titulação é definido pela estequiometria da reação. O *ponto final* é a mudança abrupta de uma propriedade física (como o pH) que medimos para localizar o ponto de equivalência. Indicadores e medições de pH são comumente utilizados para determinar o ponto final em uma titulação ácido-base.

Uso de Indicadores para Determinação do Ponto Final

Na Seção 9-6 aprendemos que um indicador é um ácido ou uma base cujas diferentes espécies protonadas têm cores diferentes. Para o indicador ácido-fraco, HIn, a solução adquire a cor de HIn quando pH $\lesssim pK_{HIn} - 1$ e adquire a cor de In^- quando pH $\gtrsim pK_{HIn} + 1$. No intervalo $pK_{HIn} - 1 \lesssim pH \lesssim pK_{HIn} + 1$ uma mistura de ambas as cores é observada.

Uma curva de titulação na qual o pH = 5,54 no ponto de equivalência é mostrada na Figura 10-3. O pH diminui acentuadamente (de 7 para 4) em um pequeno intervalo de volume. Um indicador com uma mudança de cor nesse intervalo de pH forneceria uma razoável aproximação do ponto de equivalência. Quanto mais perto do pH 5,54 ocorrer a mudança da cor, mais exata será a determinação do ponto final. A diferença entre o ponto final observado (mudança da cor) e o ponto de equivalência verdadeiro é chamada de **erro do indicador**.

Escolha um indicador cuja mudança de cor ocorra o mais próximo possível do pH teórico do ponto de equivalência.

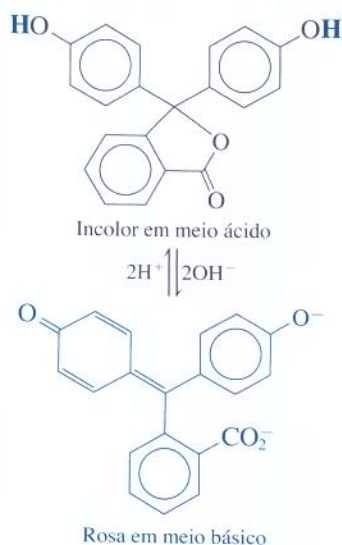
Se você adicionar metade de um frasco de indicador a uma reação você introduzirá um outro tipo de erro, relativo ao indicador. Como os indicadores são ácidos ou bases eles consumirão ou o analito ou o titulante. Utilizamos indicadores baseados na suposição de que o número de mols adicionado do indicador é desprezível em relação ao número de mols do analito. Nunca devemos utilizar mais do que algumas gotas de solução diluída de indicador.

Figura 10-3 Curva de titulação calculada para a reação de 100 mL de uma solução 0,010 0 M de uma base (pK_b = 5,00) com uma solução de HCl 0,050 0 M. Da mesma forma que em uma titulação de HA com OH^-, pH = pK_{BH^+} quando $V_a = \frac{1}{2}V_e$.

Um dos indicadores mais comuns é a fenolftaleína, que muda de incolor em meio ácido para rosa em meio básico:

Incolor em meio ácido

$2H^+ \rightleftharpoons 2OH^-$

Rosa em meio básico

Muitos dos indicadores apresentados na Tabela 9-3 podem ser aplicados para a titulação da Figura 10-3. Por exemplo, se for usado o púrpura de bromocresol usaremos a mudança de cor de púrpura para amarelo como ponto final. O último traço de cor púrpura deverá desaparecer próximo ao pH 5,2, que é muito próximo do ponto de equivalência real na Figura 10-3. Se o verde de bromocresol for escolhido como indicador, uma mudança de cor do azul para o verde (= amarelo + azul) indicará o ponto final.

Em geral *escolhemos um indicador cuja faixa de transição se sobreponha o mais exatamente possível ao intervalo onde se verifica a região de maior inclinação da curva de titulação*. A inclinação da curva de titulação, próximo ao ponto de equivalência na Figura 10-3, assegura que o erro do indicador causado pela não coincidência da mudança de cor com o ponto de equivalência não seja muito grande. Por exemplo, se a mudança de cor do indicador for em pH 6,4 (em vez de em 5,54) o erro em V_e nesse caso será apenas de 0,25%.

Usando um Eletrodo de pH para Determinação do Ponto Final

A Figura 10-4 mostra os resultados experimentais para uma titulação do ácido fraco, H_6A, com NaOH. Como este ácido é difícil de ser purificado, apenas uma pequena quantidade estava disponível para titulação. Apenas 1,430 mg foram dissolvidos em 1,00 mL de solução aquosa e titulados através da adição de microlitros por meio de uma seringa Hamilton de uma solução de NaOH 0,065 92 M.

Quando o H_6A é titulado poderíamos esperar a observação de uma mudança brusca de pH em todos os seis pontos de equivalência. A curva da Figura 10-4 mostra duas mudanças nítidas, perto de 90 e 120 μL, que correspondem à titulação do *terceiro* e *quarto* prótons do H_6A.

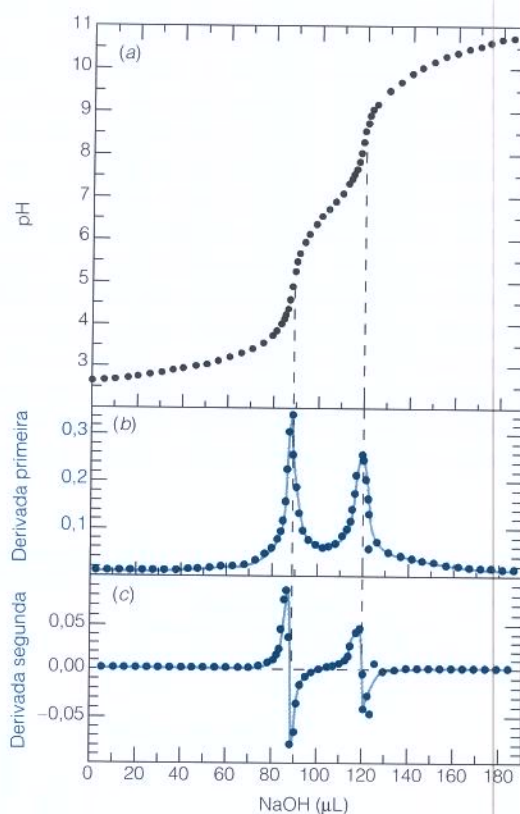
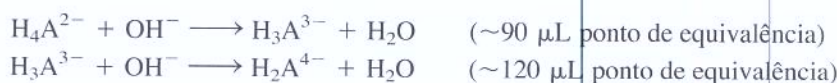



Figura 10-4 (*a*) Pontos experimentais na titulação de 1,430 mg de alaranjado de xilenol, um ácido hexaprótico, dissolvido em 1,000 mL de solução aquosa de $NaNO_3$ 0,10 M. O titulante foi uma solução de NaOH 0,065 92 M. (*b*) A derivada primeira, $\Delta pH/\Delta V$, da curva de titulação. (*c*) A derivada segunda, $\Delta(\Delta pH/\Delta V)/\Delta V$, que é a derivada da curva em (*b*). Os valores das derivadas, para o primeiro ponto final, são calculadas na Figura 10-5. Os pontos finais são considerados como os pontos de máximo na curva da derivada primeira e aqueles que correspondem à passagem pelo zero na curva da derivada segunda.

	A	B	C	D	E	F
1	Derivadas de uma curva de titulação					
2	Dados		1ª Derivada		2ª Derivada	
3	µL NaOH	pH	µL	ΔpH/ΔµL		Δ(ΔpH/ΔµL)
4	85,0	4,245			µL	ΔµL
5			85,5	0,155		
6	86,0	4,400			86,0	0,0710
7			86,5	0,226		
8	87,0	4,626			87,0	0,0810
9			87,5	0,307		
10	88,0	4,933			88,0	0,0330
11			88,5	0,340		
12	89,0	5,273			89,0	−0,0830
13			89,0	0,257		
14	90,0	5,530			90,0	−0,0680
15			90,5	0,189		
16	91,0	5,719			91,25	−0,0390
17			92,0	0,131		
18	93,0	5,980				
19	Fórmulas representativas:					
20	C5 = (A6+A4)/2			E6 = (C7+C5)/2		
21	D5 = (B6−B4)/(A6−A4)			F6 = (D7−D5)/(C7−C5)		

Figura 10-5 Planilha para o cálculo da primeira e da segunda derivadas perto de 90 µL na Figura 10-4.

$$H_4A^{2-} + OH^- \longrightarrow H_3A^{3-} + H_2O \qquad (\sim 90\ \mu L \text{ ponto de equivalência})$$
$$H_3A^{3-} + OH^- \longrightarrow H_2A^{4-} + H_2O \qquad (\sim 120\ \mu L \text{ ponto de equivalência})$$

Os dois primeiros e os dois últimos pontos de equivalência apresentam pontos finais irreconhecíveis, pois ocorrem em valores de pH que são ou muito baixos ou muito altos.

O ponto final é onde o coeficiente angular (a inclinação) da curva de titulação é maior. O coeficiente angular é variação do pH (ΔpH) dividida pela variação do volume (ΔV) entre os pontos:

No ponto final o coeficiente angular é máximo.

Coeficiente angular da curva de titulação:
$$\text{coeficiente angular} = \frac{\Delta pH}{\Delta V} \tag{10-3}$$

O coeficiente angular (que é chamado também de *derivada primeira*), que é mostrado na parte central da Figura 10-4, foi calculado na Figura 10-5. As duas primeiras colunas dessa planilha contêm os volumes experimentais e as medidas de pH. (O medidor de pH é preciso até a terceira casa decimal, embora a exatidão termine na segunda casa decimal.) Para calcular a derivada primeira é feita a média de cada par de valores de volume e o valor $\Delta pH/\Delta V$ é calculado.

As duas últimas colunas da Figura 10-5 e o gráfico da Figura 10-4*c* fornecem a inclinação da inclinação (chamada de *segunda derivada*), calculada da seguinte forma:

Segunda derivada:
$$\frac{\Delta(\text{coeficiente angular})}{\Delta V} = \frac{\Delta(\Delta pH/\Delta V)}{\Delta V} \tag{10-4}$$

O coeficiente angular do coeficiente angular (a *segunda derivada*) é 0 no ponto final.

O ponto final é o volume no qual a segunda derivada é 0. Um gráfico com a escala como a da Figura 10-6 nos permite fazer uma boa estimativa do volume do ponto final.

Figura 10-6 Expansão da curva da segunda derivada do segundo ponto final da Figura 10-4*c*.

Exemplo Calculando as Derivadas de uma Curva de Titulação

Vamos ver como a derivada primeira e a derivada segunda na Figura 10-5 são calculadas.

SOLUÇÃO O volume na célula C5, 85,5, é a média dos dois primeiros volumes (85,0 e 86,0) na coluna A. A inclinação (derivada primeira) $\Delta pH/\Delta V$ na célula D5 é calculada a partir dos dois primeiros valores de pH e dos dois primeiros volumes:

Mantenha dígitos não significativos extras nesses cálculos.

$$\frac{\Delta pH}{\Delta V} = \frac{4{,}400 - 4{,}245}{86{,}0 - 85{,}0} = 0{,}15_5$$

As coordenadas ($x = 85{,}5$; $y = 0{,}155$) são um ponto no gráfico da derivada primeira na Figura 10-4*b*.

A derivada segunda é calculada a partir da derivada primeira. O volume na célula E6 é 86,0, que é a média de 85,5 e 86,5. A derivada segunda na célula F6 é

$$\frac{\Delta(\Delta pH/\Delta V)}{\Delta V} = \frac{0{,}22_6 - 0{,}15_5}{86{,}5 - 85{,}5} = 0{,}071_0$$

As coordenadas ($x = 86{,}0$; $y = 0{,}071_0$) estão representadas na curva da derivada segunda na Figura 10-4*c*. Esses cálculos são trabalhosos quando feitos à mão, mas bastante facilitados com o uso de uma planilha eletrônica.

Teste a Você Mesmo Comprove os valores da primeira e segunda derivadas nas células D17 e F16 da Figura 10-5. (**Resposta:** 0,130 5 e −0,038 67. Erros de arredondamento ocorrem porque a planilha de cálculo utiliza mais dígitos do que é mostrado na Figura 10-5.)

A Figura 10-7 mostra um *titulador automático*, que executa titulações automaticamente e envia os dados diretamente a uma planilha de cálculo. O titulante proveniente do frasco é adicionado em pequenas quantidades, por meio de uma bomba de seringa, e o pH é medido

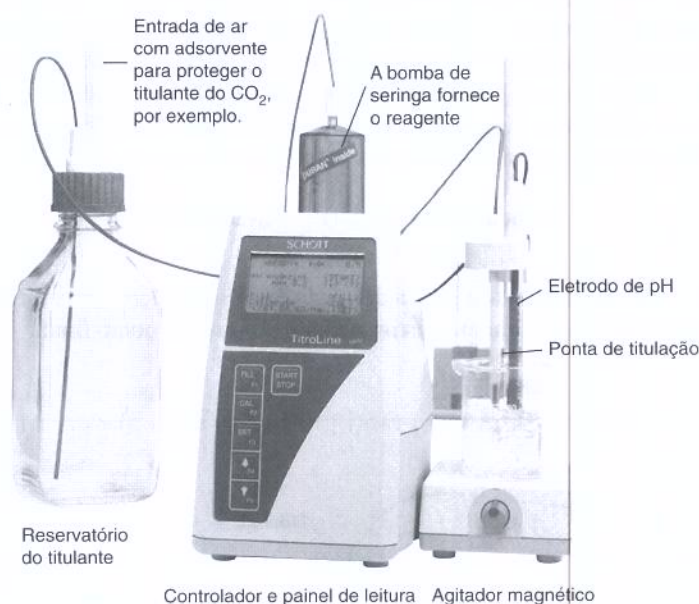
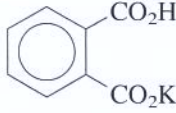
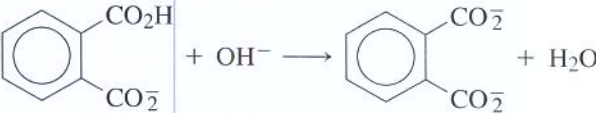



Figura 10-7 O titulador automático adiciona o titulante do frasco à esquerda ao béquer do analito, que se encontra sobre o agitador magnético, à direita da figura. O eletrodo imerso no béquer monitora o pH ou a concentração de determinados íons. Os valores do volume e do pH podem ser transferidos diretamente para uma planilha de cálculo. [Cortesia de Schott Instruments, Mainz, Alemanha, e Cole-Parmer Instruments, Vernon Hills, IL.]

pelo eletrodo imerso no béquer. O instrumento aguarda pela estabilização do pH após cada adição, antes de executar a próxima adição.

Pergunte a Você Mesmo

10-D. **(a)** Escolha indicadores da Tabela 9-3 que poderiam ser aplicados nas titulações das Figuras 10-1 e 10-2 e para o $pK_a = 8$ na Figura 10-11. Escolha um indicador diferente para cada titulação e indique qual a mudança de cor que você usaria como ponto final.

(b) Dados nas vizinhanças do segundo ponto final na Figura 10-4 são apresentados na tabela a seguir. Prepare uma planilha como a da Figura 10-5 mostrando a primeira e a segunda derivadas. Faça o gráfico de ambas as derivadas *versus* V_b e localize o ponto final em cada gráfico.

V_b (μL)	pH	V_b (μL)	pH	V_b (μL)	pH	V_b (μL)	pH
107,0	6,921	114,0	7,457	117,0	7,878	120,0	8,591
110,0	7,117	115,0	7,569	118,0	8,090	121,0	8,794
113,0	7,359	116,0	7,705	119,0	8,343	122,0	8,952

10-5 Notas Práticas

Os ácidos e bases listados na Tabela 10-3 podem ser obtidos suficientemente puros para serem usados como *padrões primários*. NaOH e o KOH não são padrões primários porque

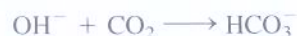
Padrões primários devem ser puros, estáveis, secados facilmente e não higroscópicos. Compostos *higroscópicos* absorvem água enquanto você os pesa. NaOH e o KOH não são padrões primários.

Tabela 10-3 Padrões primários

Compostos	Massa fórmula	Notas
ÁCIDOS		
Hidrogenoftalato de potássio ($C_6H_4(CO_2H)(CO_2K)$)	204,22	O sólido puro é seco a 105°C e usado para padronizar bases. Um ponto final utilizando-se fenolftaleína como indicador é satisfatório. $C_6H_4(CO_2H)(CO_2^-) + OH^- \longrightarrow C_6H_4(CO_2^-)_2 + H_2O$
$KH(IO_3)_2$ Hidrogenoiodato de potássio	389,91	Esse é um ácido forte, então qualquer indicador com um ponto final entre ~5 e ~9 é adequado.
BASES		
$H_2NC(CH_2OH)_3$ Tris(hidroximetil)aminometano (também chamado de tris ou tham)	121,14	O sólido puro é seco a 100-103°C e titulado com um ácido forte. O ponto final se situa na faixa de pH 4,5-5. $H_2NC(CH_2OH)_3 + H^+ \longrightarrow H_3\overset{+}{N}C(CH_2OH)_3$
Na_2CO_3 Carbonato de sódio	105,99	O Na_2CO_3 com grau de pureza de padrão primário é titulado com ácido até um ponto final em pH 4-5. Um pouco antes do ponto final a solução é aquecida à ebulição para expelir CO_2.
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ Bórax	381,37	O material recristalizado é seco em um dessecador contendo uma solução aquosa saturada com NaCl e sacarose. Esse procedimento permite obter a forma decaidratada pura. O padrão é titulado com um ácido, utilizando-se vermelho de metila como indicador. "$B_4O_7^{2-} \cdot 10H_2O$" $+ 2H^+ \longrightarrow 4B(OH)_3 + 5H_2O$

os materiais com pureza para análises contêm carbonato (da reação com o CO_2 atmosférico) e água adsorvida. As soluções de NaOH e KOH devem ser padronizadas contra um padrão primário. O hidrogenoftalato de potássio é adequado para essa finalidade. As soluções de NaOH usadas em titulações são preparadas pela diluição de uma solução-estoque de NaOH 50% p/p em água. O carbonato de sódio é relativamente insolúvel nessa solução-estoque e precipita no fundo do frasco.

Soluções alcalinas (básicas) devem ser protegidas da atmosfera porque elas absorvem CO_2:

$$OH^- + CO_2 \longrightarrow HCO_3^-$$

O CO_2 muda a concentração de uma base após um certo tempo e diminui a nitidez do ponto final na titulação de ácidos fracos. Se a base é mantida em frascos de polietileno bem fechados ela pode ser usada por semanas sofrendo apenas pequenas variações. Bases fortes atacam o vidro, e não devem ficar em uma bureta mais do que o tempo necessário.

Pergunte a Você Mesmo

10-E. **(a)** Dê o nome e a fórmula de um padrão primário para padronizar **(i)** HCl e **(ii)** NaOH.
(b) Considerando a Tabela 10-3, determine quantos gramas de hidrogenoftalato de potássio devem ser usados para padronizar a solução de NaOH ~ 0,05 M se você utilizar ~30 mL de base para a titulação.

10-6 Análise de Nitrogênio pelo Método de Kjeldahl

Desenvolvida em 1883, a **análise de nitrogênio de Kjeldahl** continua sendo um dos métodos mais amplamente utilizados para a determinação de nitrogênio em substâncias orgânicas, como proteínas, cereais e farinhas. O sólido é *digerido* (decomposto e dissolvido) em ácido sulfúrico em ebulição, para converter o nitrogênio em íon amônio, NH_4^+:

Cada átomo de nitrogênio no material desconhecido é convertido em um íon NH_4^+.

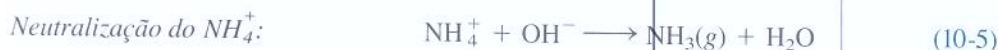
$$\text{Digestão Kjeldahl:} \quad \text{C, H, N orgânicos} \xrightarrow[H_2SO_4]{\text{ebulição}} NH_4^+ + CO_2 + H_2O$$

Os compostos de mercúrio, cobre e selênio catalisam o processo de digestão. Para acelerar a reação eleva-se o ponto de ebulição do ácido sulfúrico (338°C) concentrado (98% p/p) pela adição de K_2SO_4. A digestão é feita em um balão de colo longo, o *balão de Kjeldahl* (Figura 10-8), que evita a perda de amostra devido à ebulição tumultuosa. (Uma alternativa ao balão de Kjeldahl é o uso de H_2SO_4 e H_2O_2, em uma bomba de digestão de micro-ondas semelhante à mostrada na Figura 2-18.)

(a) (b)

Figura 10-8 (*a*) Balão de digestão de Kjeldahl com colo longo para minimizar as perdas devido à ebulição tumultuosa. (*b*) Digestor de seis lugares para múltiplas amostras provido de exaustão para vapores. [Cortesia da Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.]

Depois que a digestão se completa alcaliniza-se a solução contendo NH_4^+ e o NH_3 liberado é destilado (com um grande excesso de vapor) para um recipiente coletor contendo uma quantidade conhecida de HCl (Figura 10-9). O excesso de HCl que não reagiu é titulado com NaOH padronizado para determinar o quanto de HCl foi consumido pelo NH_3.

Neutralização do NH_4^+: $$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3(g) + H_2O \tag{10-5}$$

Destilação do NH_3 para uma solução padronizada de HCl: $$NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+ \tag{10-6}$$

Titulação do HCl que não reagiu com NaOH: $$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O \tag{10-7}$$

Uma alternativa para a titulação ácido-base é neutralizar o ácido e aumentar o pH com um tampão, seguidos por adição de reagentes que formem um produto colorido com o NH_3.[2] A absorbância do produto colorido fornece a concentração do NH_3 formado na digestão.

Figura 10-9 Unidade de destilação de Kjeldahl, empregando aquecimento elétrico de imersão no frasco à esquerda para realizar a destilação em 5 min. O recipiente à direita coleta o NH_3 liberado em solução padronizada de HCl. [Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.]

Exemplo Análise de Kjeldahl

Uma proteína típica contém 16,2% p/p de nitrogênio. Uma alíquota de 0,500 mL de uma solução de proteína foi digerida e o NH_3 liberado foi destilado para um frasco contendo 10,00 mL de uma solução de HCl 0,021 40 M. O HCl que não reagiu consumiu 3,26 mL de uma solução de NaOH 0,019 8 M para sua titulação completa. Determine a concentração de proteína (mg de proteína/mL) na amostra original.

SOLUÇÃO A quantidade inicial de HCl no frasco coletor foi de (10,00 mL)·(0,021 40 mmol/mL) = 0,214 0 mmol. O NaOH necessário para a titulação do HCl que não reagiu na Reação 10-7 foi de (3,26 mL)(0,019 8 mmol/mL) = 0,064 5 mmol. A diferença, 0,214 0 – 0,064 5 = 0,149 5 mmol, será igual à quantidade de NH_3 produzida na Reação 10-5 e destilada para o HCl.

Como 1 mmol de nitrogênio na proteína forma 1 mmol de NH_3, deve haver 0,149 5 mmol de nitrogênio na proteína, correspondendo a

$$(0{,}149\ 5\ \text{mmol})\left(14{,}006\ 74\ \frac{\text{mg N}}{\text{mmol}}\right) = 2{,}093\ \text{mg N}$$

Se a proteína contém 16,2% p/p de N tem que existir

$$\frac{2{,}093\ \text{mg N}}{0{,}162\ \text{mg de N/mg de proteína}} = 12{,}9\ \text{mg de proteína}$$

$$\frac{12{,}9\ \text{mg de proteína}}{0{,}500\ \text{mL}} = 25{,}8\ \frac{\text{mg de proteína}}{\text{mL}}$$

Teste a Você Mesmo Determine a concentração de proteína se fossem consumidos 4,00 mL da solução de NaOH, em vez de 3,26 mL. (**Resposta:** 23,3 mg/mL)

Pergunte a Você Mesmo

10-F. O procedimento de Kjeldahl foi utilizado para analisar 256 μL de uma solução contendo 37,9 mg proteína/mL. O NH_3 liberado foi coletado em 5,00 mL de uma solução 0,033 6 M de HCl, e o ácido remanecente consumiu 6,34 mL de solução 0,010 M de NaOH para titulação completa.

(a) Quantos mols de NH_3 foram liberados?

(b) Quantos gramas de nitrogênio estão contidos no NH_3 liberado em **(a)**?

(c) Quantos gramas de proteína foram analisados?

(d) Qual a porcentagem ponderal de nitrogênio na proteína?

10-7 Colocando Sua Planilha para Trabalhar

Nas Seções 10-1 a 10-3 calculamos as curvas de titulação porque isso nos auxilia a entender a química por trás da curva de titulação. Agora veremos como uma planilha e um programa gráfico diminuem a agonia e os erros dos cálculos de uma titulação. Primeiro devemos obter as equações relacionando pH e o volume do titulante para utilização na planilha de cálculo.

Balanço de Carga

O **balanço de carga** estabelece que em qualquer solução a soma das cargas positivas deve ser igual à soma das cargas negativas, uma vez que a solução deve possuir carga líquida total igual a zero. Para uma solução do ácido fraco HA mais NaOH o balanço de carga é

Se a solução contivesse HA e $Ca(OH)_2$ o balanço de carga seria $[H^+] + 2[Ca^{2+}] = [A^-] + [OH^-]$, pois um mol de Ca^{2+} fornece dois mols de carga. Se $[Ca^{2+}] = 0,1$ M, a carga positiva com que ele contribui é 0,2 M.

Balanço de carga: $$[H^+] + [Na^+] = [A^-] + [OH^-] \qquad (10\text{-}8)$$

A soma das cargas positivas de H^+ e Na^+ se iguala à soma das cargas negativas de A^- e OH^-.

Titulando um Ácido Fraco com uma Base Forte

Considere a titulação de um volume V_a do ácido HA (concentração inicial C_a) com um volume V_b de NaOH de concentração C_b. A concentração de Na^+ é exatamente o número de mols de NaOH (C_bV_b) dividido pelo volume total ($V_a + V_b$) da solução:

$$[Na^+] = \frac{C_bV_b}{V_a + V_b} \qquad (10\text{-}9)$$

De maneira análoga, a concentração formal do ácido fraco é

$$F = [HA] + [A^-] = \frac{C_aV_a}{V_a + V_b} \qquad (10\text{-}10)$$

uma vez que diluímos C_aV_a mols de HA para um volume total de $V_a + V_b$.

Agora introduziremos duas equações que são deduzidas na Seção 12-5:

Fração do ácido fraco na forma HA: $$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{F} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \qquad (10\text{-}11)$$

Fração do ácido fraco na forma A^-: $$\alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{F} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \qquad (10\text{-}12)$$

$\alpha_{HA} + \alpha_{A^-} = 1$

As Equações 10-11 e 10-12 estabelecem que se um ácido fraco tem a concentração formal F, a concentração de HA é $\alpha_{HA} \cdot F$ e a concentração de A^- é $\alpha_{A^-} \cdot F$. A soma dessas frações deve ser 1.

Retornando à nossa titulação, podemos escrever uma expressão para a concentração de A^- pela combinação da Equação 10-12 com a Equação 10-10:

$$[A^-] = \alpha_{A^-} \cdot F = \frac{\alpha_{A^-} \cdot C_aV_a}{V_a + V_b} \qquad (10\text{-}13)$$

Substituindo a $[Na^+]$ (Equação 10-9) e $[A^-]$ (Equação 10-13) no balanço de carga (Equação 10-8) temos

$$[H^+] + \frac{C_bV_b}{V_a + V_b} = \frac{\alpha_{A^-} \cdot C_aV_a}{V_a + V_b} + [OH^-]$$

que pode ser rearranjada em

$\phi = C_bV_b/C_aV_a$ é a fração da titulação em relação ao ponto de equivalência:

ϕ	Volume de base
0,5	$V_b = \frac{1}{2}V_e$
1	$V_b = V_e$
2	$V_b = 2V_e$

Fração da titulação de um ácido fraco com uma base forte:

$$\phi = \frac{C_bV_b}{C_aV_a} = \frac{\alpha_{A^-} - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{1 + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}} \quad (10\text{-}14)$$

Finalmente! A Equação 10-14 é realmente muito útil. Ela relaciona o volume de titulante (V_b) ao pH. A grandeza ϕ ($= C_bV_b/C_aV_a$) é a fração da titulação em relação ao ponto de equivalência, V_e. Quando $\phi = 1$ o volume da base adicionado, V_b, é igual a V_e. A Equação 10-14 funciona de maneira inversa à forma que estamos acostumados a pensar, pois é necessário substituir o valor do pH (à direita) para obter o volume (à esquerda).

Vamos montar uma planilha de cálculo usando a Equação 10-14 para calcular a curva de titulação de 50,00 mL de uma solução do ácido fraco MES 0,020 00 M com uma solução de NaOH 0,100 0 M, mostrada na Figura 10-2 e na Tabela 10-2. O volume de equivalência é $V_e = 10{,}00$ mL. Os valores na Equação 10-14 são

$C_b = 0{,}1$ M $\qquad [H^+] = 10^{-pH}$

$C_a = 0{,}02$ M $\qquad [OH^-] = K_w/[H^+]$

$V_a = 50$ mL

$K_a = 5{,}3_7 \times 10^{-7} \qquad \alpha_{A^-} = \dfrac{K_a}{[H^+] + K_a}$

$K_w = 10^{-14}$

pH é a entrada $\qquad V_b = \dfrac{\phi C_aV_a}{C_b}$ é a saída

O $\overset{+}{N}HCH_2CH_2SO_3^-$

Ácido 2-(*N*-morfolino)etanossulfônico
MES, $pK_a = 6{,}27$

A entrada para a planilha de cálculo na Figura 10-10 é o pH na coluna B, e o resultado é V_b na coluna G. A partir do pH os valores de $[H^+]$, $[OH^-]$ e α_{A^-} são calculados nas colunas C, D e E. A Equação 10-14 é usada na coluna F para determinar a fração da titulação, ϕ. A partir desse valor calculamos o volume de titulante, V_b, na coluna G.

Como saber com quais valores de pH deveremos entrar? O método da tentativa e erro nos permite encontrar o pH inicial. Entramos com um valor de pH e observamos se V_b é positivo ou negativo. Após algumas tentativas chegamos facilmente ao pH em que $V_b = 0$. Na Figura 10-10 vemos que um pH igual a 3,00 é muito baixo, pois ϕ e V são ambos negativos. Inserimos valores de pH de entrada tão próximos quanto for necessário para obtermos uma curva de titulação suave. Para economizar espaço mostramos apenas alguns pontos na Figura 10-10, incluindo o ponto médio (pH 6,27 ⇒ $V_b = 5{,}00$ mL) e o ponto final (pH 9,25 ⇒ $V_b = 10{,}00$ mL). A planilha de cálculo está de acordo com a Tabela 10-2 sem a divisão da titulação em diferentes regiões que usam aproximações diferentes.

A planilha de cálculo na Figura 10-10 pode ser usada para determinar o pH de um ácido fraco. Basta procurar o valor de pH no qual $V_b = 0$.

Para chegar a um volume exato (tal como V_e), ajuste a planilha para mostrar dígitos extras na célula de interesse. As tabelas deste livro foram formatadas para reduzir o número de dígitos.

	A	B	C	D	E	F	G
1	Titulação de ácido fraco com base forte						
2							
3	Cb =	pH	[H+]	[OH–]	Alpha(A–)	Phi	Vb (mL)
4	0,1	3,00	1,00E-03	1,00E-11	0,001	–0,049	–0,490
5	Ca =	3,99	1,02E-04	9,77E-11	0,005	0,000	0,001
6	0,02	4,00	1,00E-04	1,00E-10	0,005	0,000	0,003
7	Va =	5,00	1,00E-05	1,00E-09	0,051	0,050	0,505
8	50	6,27	5,37E-07	1,86E-08	0,500	0,500	5,000
9	Ka =	7,00	1,00E-07	1,00E-07	0,843	0,843	8,430
10	5,37E-07	8,00	1,00E-08	1,00E-06	0,982	0,982	9,818
11	Kw =	9,25	5,62E-10	1,78E-05	0,999	1,000	10,000
12	1,00E-14	10,00	1,00E-10	1,00E-04	1,000	1,006	10,058
13		11,00	1,00E-11	1,00E-03	1,000	1,061	10,606
14		12,00	1,00E-12	1,00E-02	1,000	1,667	16,667
15							
16	C4 = 10^–B4						
17	D4 = $A$12/C4						
18	E4 = $A$10/(C4+$A$10)						
19	F4 = (E4–(C4–D4)/$A$6)/(1+(C4–D4)/$A$4) [Equação 10–14]						
20	G4 = F4*$A$6*$A$8/$A$4						

Figura 10-10 Planilha de cálculo que utiliza a Equação 10-14 para calcular a curva de titulação de 50 mL do ácido fraco MES 0,02 M ($pK_a = 6{,}27$), titulado com NaOH 0,1 M. Fornecemos um valor de pH como entrada na coluna B e a planilha nos diz, na coluna G, qual é o volume de base necessário para produzir este valor de pH.

Figura 10-11 Curvas calculadas mostrando a titulação de 50,00 mL de HA 0,020 0 M com NaOH 0,100 M. À medida que o ácido se torna mais fraco o ponto de equivalência se torna menos distinto.

O Poder de uma Planilha

Mudando-se K_a na célula A10 da Figura 10-10 podemos calcular uma família de curvas para ácidos diferentes. A Figura 10-11 mostra como a curva de titulação depende da constante de dissociação ácida de HA. A curva do ácido forte na parte mais inferior da Figura 10-11 foi calculada utilizando-se um valor elevado de K_a ($K_a = 10^3$) na célula A10. A Figura 10-11 mostra que, à medida que K_a diminui (pK_a aumenta) a variação do pH perto do ponto de equivalência diminui até se tornar suave demais para ser detectada. Um comportamento semelhante ocorre à medida que a concentração de analito e titulante diminuem. *Na prática, não é útil titular um ácido ou uma base quando sua força é muito baixa ou a concentração dos mesmos é muito baixa.*

Titulando uma Base Fraca com um Ácido Forte

Com uma lógica semelhante à usada para deduzir a Equação 10-14, podemos deduzir uma equação para a titulação de base fraca com ácido forte:

Fração da titulação de uma base fraca por ácido forte:

$$\phi = \frac{C_a V_a}{C_b V_b} = \frac{\alpha_{BH^+} + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}{1 - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}} \qquad (10\text{-}15)$$

onde C_a é a concentração do ácido forte na bureta, V_a é o volume de ácido adicionado, C_b é a concentração inicial da base fraca sendo titulada, V_b é o volume inicial da base fraca e α_{BH^+} é a fração de base na forma BH^+:

Fração de base fraca na forma BH^+:

$$\alpha_{BH^+} = \frac{[BH^+]}{F} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{BH^+}} \qquad (10\text{-}16)$$

onde K_{BH^+} é a constante de dissociação ácida do BH^+.

O Experimento 10, encontrado no *site* da LTC Editora, ensina como ajustar as expressões teóricas 10-14 ou 10-15 a dados experimentais de titulações. A função SOLVER do Excel é usada para determinar os melhores valores de concentração do analito e de pK para o ajuste dos dados experimentais.

? Pergunte a Você Mesmo

10-G. **(a)** *Efeito do pK_a na titulação de ácido fraco com base forte.* Utilize a planilha da Figura 10-10 para calcular e fazer o gráfico da família de curvas da Figura 10-11. Para o ácido forte utilize $K_a = 10^3$.

(b) *Efeito da concentração na titulação de ácido fraco com base forte.* Use sua planilha para preparar a família de curvas de titulação para pK_a = 6, com as seguintes combinações de valores de concentração: **(i)** C_a = 20 mM, C_b = 100 mM; **(ii)** C_a = 2 mM, C_b = 10 mM; **(iii)** C_a = 0,2 mM, C_b = 1 mM.

Equações Importantes

Atalho útil

$$\text{mL} \times \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \text{mmol}$$

Volume de equivalência (V_e)

$$\underbrace{C_aV_a = C_bV_e}_{\text{Titulando ácido com base}} \quad \text{ou} \quad \underbrace{C_aV_e = C_bV_b}_{\text{Titulando base com ácido}}$$

C_a = concentração de ácido | C_b = concentração de base

V_a = volume de ácido | V_b = volume de base

V_e = volume de equivalência

Titulação de ácido fraco (veja a contracapa)

1. Solução inicial — ácido fraco

$$\underset{F-x}{HA} \overset{K_a}{\rightleftharpoons} \underset{x}{H^+} + \underset{x}{A^-} \qquad \frac{x^2}{F-x} = K_a$$

2. Antes do ponto de equivalência — tampão

A reação da titulação indica quanto de HA e A^- estão presentes

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

3. Ponto de equivalência — base fraca — pH > 7

$$\underset{F'-x}{A^-} + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} \underset{x}{HA} + \underset{x}{OH^-} \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

F' é concentração diluída

4. Após o ponto de equivalência – excesso de base forte

$$pH = -\log(K_w/[OH^-]_{\text{excesso}})$$

Titulação de base fraca (veja a contracapa)

1. Solução inicial — base fraca

$$\underset{F-x}{B} + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} \underset{x}{BH^+} + \underset{x}{OH^-} \qquad \frac{x^2}{F-x} = K_b$$

2. Antes do ponto de equivalência — Tampão

A reação da titulação indica quanto de B e BH^+ estão presentes

$$pH = pK_{BH^+} + \log\left(\frac{[B]}{[BH^+]}\right)$$

3. Ponto de equivalência — ácido fraco — pH < 7

$$\underset{F'-x}{BH^+} \overset{K_{BH^+}}{\rightleftharpoons} \underset{x}{B} + \underset{x}{H^+}$$

4. Após o ponto de equivalência – excesso de ácido forte

$$pH = -\log([H^+]_{\text{excesso}})$$

Equações de titulação da planilha de cálculo

Utiliza as Equações 10-14 e 10-15

Entrada é o pH e resultado é o volume

Escolhendo o indicador

Utilize indicador com mudança de cor perto do pH teórico no ponto de equivalência da titulação

Usando eletrodos para determinação do ponto final

Ponto final possui a inclinação máxima: ΔpH/ΔV é máximo.

Ponto final possui segunda derivada igual a zero: $\frac{\Delta(\Delta pH/\Delta V)}{\Delta V} = 0$

Termos Importantes

análise de nitrogênio de Kjeldahl

balanço de carga

erro do indicador

Problemas

10-1. Explique a química que ocorre em cada região da titulação de OH^- com H^+. Indique como você calcularia o pH em cada região.

10-2. Explique a química que ocorre em cada região da titulação do ácido fraco HA, com OH^-. Indique como você calcularia o pH em cada região.

10-3. Explique a química que ocorre em cada região da titulação da base fraca A^-, com ácido forte H^+. Indique como você calcularia o pH em cada região.

10-4. Por que a curva de titulação na Figura 10-3 é mais inclinada no ponto de equivalência?

10-5. Por que usamos o máximo da derivada primeira ou o cruzamento com o zero da derivada segunda para localizar os pontos finais na Figura 10-4?

10-6. Considere a titulação de 100,0 mL de uma solução de NaOH 0,100 M com uma solução de HBr 1,00 M. Qual é o volume equivalente? Determine o pH nos volumes adicionados de HBr que são dados a seguir, e faça um gráfico do pH contra V_a: V_a = 0; 1,00; 5,00; 9,00; 9,90; 10,00; 10,10 e 12,00 mL.

10-7. Considere a titulação de 25,0 mL de uma solução de $HClO_4$ 0,050 M com uma solução de KOH 0,100 M. Determine o volume equivalente. Determine o pH nos volumes adicionados de KOH que são dados a seguir, e faça um gráfico do pH contra V_b: V_b = 0; 1,00; 5,00; 10,00; 12,40; 12,50; 12,60 e 13,00 mL.

10-8. Um volume de 50,0 mL de uma solução 0,050 M de um ácido fraco HA (pK_a = 4,00) foi titulado com solução 0,500 M de NaOH. Escreva a reação de titulação e determine V_e. Determine o pH em V_b = 0; 1,00; 2,50; 4,00; 4,90; 5,00; 5,10 e 6,00 mL e faça um gráfico do pH contra V_b.

10-9. Quando cloreto de metilamônio é titulado com hidróxido de tetrametilamônio a reação de titulação é

$$\underset{\substack{BH^+ \\ \text{Ácido fraco}}}{CH_3NH_3^+} + \underset{\substack{\text{Do} \\ (CH_3)_4N^+OH^-}}{OH^-} \longrightarrow \underset{\substack{B \\ \text{Base fraca}}}{CH_3NH_2} + H_2O$$

Determine o volume equivalente na titulação de 25,0 mL de cloreto de metilamônio 0,010 0 M com hidróxido de tetrametilamônio 0,050 0 M. Calcule o pH em V_b = 0; 2,50; 5,00 e 10,00 mL. Esboce a curva de titulação.

10-10. Escreva a reação para a titulação de 100 mL de uma solução de brometo de anilínio 0,100 M ("aminobenzeno · HBr") com uma solução de NaOH 0,100 M. Esboce a curva de titulação para os pontos V_b = 0; 0,100V_e; 0,500V_e; 0,900V_e; V_e e 1,200V_e.

10-11. Qual é o pH no ponto de equivalência quando uma solução de ácido hidroxiacético 0,100 M é titulada com uma solução de KOH 0,050 0 M?

10-12. Quando 16,24 mL de uma solução 0,064 3 M de KOH foram adicionados a 25,00 mL de um ácido fraco HA 0,093 8 M, o pH observado foi 3,62. Determine o pK_a do ácido.

10-13. Quando 22,63 mL de solução aquosa de NaOH foram adicionados a 1,214 g de CHES (FM 207,29, estrutura na Tabela 9-2) dissolvidos em 41,37 mL de água, o pH foi 9,13. Calcule a molaridade do NaOH.

10-14. **(a)** Quando 100,0 mL de uma solução de um ácido fraco foram titulados com uma solução de NaOH 0,093 81 M, foram necessários 27,63 mL da solução de NaOH para atingir o ponto de equivalência. Determine a molaridade do HA.

(b) Qual é a concentração formal de A^- no ponto de equivalência?

(c) O pH no ponto de equivalência foi de 10,99. Determine o pK_a do HA.

(d) Qual era o pH quando apenas 19,47 mL da solução de NaOH tinham sido adicionados?

10-15. Uma alíquota de 100,0 mL de uma solução 0,100 M de uma base fraca B (pK_b = 5,00) foi titulada com uma solução de $HClO_4$ 1,00 M. Determine V_e, calcule o pH em V_a = 0; 1,00; 5,00; 9,00; 9,90; 10,00; 10,10 e 12,00 mL e faça um gráfico de pH *versus* V_a.

10-16. 100,0 mL de uma solução 0,040 0 M de propanoato de sódio (o sal sódico do ácido propanoico) foram titulados com HCl 0,083 7 M. Determine V_e e calcule o pH em $V_a = 0, \frac{1}{4}V_e, \frac{1}{2}V_e, \frac{3}{4}V_e, V_e$ e $1{,}1V_e$. Esboce a curva de titulação.

10-17. Uma solução de 50,0 mL de benzilamina 0,031 9 M foi titulada com uma solução de HCl 0,050 0 M.

(a) Qual é a constante de equilíbrio para a reação da titulação?

(b) Determine o V_e e calcule o pH nos seguintes volumes de ácido adicionado: V_a = 0; 12,0; $\frac{1}{2}V_e$; 30,0; V_e e 35,0 mL.

10-18. Nunca misture ácido com cianeto (CN^-), porque isso causará a liberação do gás venenoso $HCN(g)$. Mas, somente por diversão, calcule o pH de uma solução preparada pela mistura de 50,00 mL de uma solução de NaCN 0,100 M com:

(a) 4,20 mL de uma solução de $HClO_4$ 0,438 M.

(b) 11,82 mL de uma solução de $HClO_4$ 0,438 M.

(c) Qual é o pH no ponto de equivalência com uma solução de $HClO_4$ 0,438 M?

10-19. Um volume de 25,00 mL de uma solução 0,050 00 M de imidazol foi titulado com HNO_3 0,125 M. Determine V_e, calcule o pH em V_a = 0; 1,00; 5,00; 9,00; 9,90; 10,00; 10,10 e 12,00 mL e faça um gráfico de pH *versus* V_a.

10-20. O indicador verde de bromocresol, com uma faixa de viragem entre pH 3,8 e 5,4, sempre pode ser usado na titulação de um ácido fraco com uma base forte? Por quê?

10-21. Considere a titulação na Figura 10-2, para a qual o pH no ponto de equivalência calculado é 9,25. Caso o azul de timol seja usado como indicador, que cor seria observada ao longo da maior parte da titulação antes do ponto final? E no ponto de equivalência? E após o ponto de equivalência?

10-22. Por que a determinação do ponto final com um indicador não seria eficiente na curva de titulação para $pK_a = 10{,}00$ na Figura 10-11?

10-23. A fenolftaleína é usada como um indicador para a titulação do HCl com NaOH.

(a) Qual mudança de cor é observada no ponto final?

(b) A solução básica logo após o ponto final absorve lentamente CO_2 do ar e se torna mais ácida devido à reação $CO_2 + OH^- \rightleftharpoons HCO_3^-$, fazendo com que a cor desvaneça de rosa para incolor. Se você executar a titulação muito lentamente essa reação levará a um erro sistemático ou aleatório na determinação do ponto final?

10-24. Na titulação de brometo de piridínio 0,10 M (o sal de piridina mais HBr) com NaOH 0,10 M, o pH em $0{,}99V_e$ é 7,20. No V_e o pH = 8,95 e em $1{,}01V_e$ o pH = 10,70. Selecione um indicador da Tabela 9-3 que seria adequado para essa titulação e estabeleça que mudança de cor será usada.

10-25. Prepare um gráfico da derivada segunda para determinar o ponto final a partir dos seguintes dados de uma titulação:

mL NaOH	pH	mL NaOH	pH
10,679	7,643	10,729	5,402
10,696	7,447	10,733	4,993
10,713	7,091	10,738	4,761
10,721	6,700	10,750	4,444
10,725	6,222	10,765	4,227

10-26. Bórax (Tabela 10-3) foi usado para padronizar uma solução de HNO_3. A titulação de 0,261 9 g de bórax consumiu 21,61 mL. Qual é a molaridade do HNO_3?.

10-27. Uma amostra de 10,231 g de um produto utilizado para limpeza de vidros, contendo amônia, foi diluída com 39,466 g de água. Então, 4,373 g dessa solução foram titulados com 14,22 mL de uma solução de HCl 0,106 3 M para atingir o ponto final, usando-se o verde de bromocresol como indicador.

(a) Qual a fração da amostra inicial de 10,231 g do limpa-vidros está contida nos 4,373 g que foram titulados?

(b) Quantos gramas de NH_3 (MF 17,031) havia na amostra de 4,373 g?

10-28. Na determinação de nitrogênio pelo método de Kjeldahl o produto final é o íon NH_4^+ em solução de HCl. É necessário titular-se o HCl sem titular o íon NH_4^+.

(a) Calcule o pH de uma solução de NH_4Cl 0,010 0 M.

(b) A parte mais inclinada da curva de titulação quando o HCl é titulado com NaOH vai de pH ≈ 4 até pH ≈ 10. Selecione um indicador que permita titular o HCl sem titular o NH_4^+.

10-29. Prepare uma planilha de cálculo como a da Figura 10-10, porém reproduza a curva de titulação da Figura 10-3 usando a Equação 10-15.

10-30. *Efeito do pK_b na titulação de uma base fraca com um ácido forte*. Utilize a planilha do Problema 10-29 para calcular e fazer o gráfico de uma família de curvas análogas às da Figura 10-11 para a titulação de 50,0 mL de uma solução 0,020 0 M de B (pK_b = −2,00; 2,00; 4,00; 6,00; 8,00 e 10,00) com uma solução 0,100 M de HCl. (O valor de $pK_b = -2{,}00$ corresponde a $K_b = 10^{+2{,}00}$, o que significa uma base forte.)

Como Você Faria Isso?

10-31. A Tabela a seguir contém os dados relativos a 100 mL de solução de uma única base desconhecida que foram titulados com HCl 0,111 4 M. Forneça um argumento para justificar quantos prótons a base pode aceitar (ela é monoprótica, diprótica etc.?) e determine a molaridade da base. Um medidor de pH de alta qualidade permite a leitura do valor de pH até a terceira casa decimal, muito embora a exatidão seja limitada à segunda casa decimal. Como você poderia fazer a adição de volumes, até 50mL, com uma precisão de 0,001 mL?

Dados brutos da titulação				Dados refinados perto do primeiro ponto final				Dados refinados perto do segundo ponto final			
mL	pH	mL	pH	mL	pH	mL	pH	mL	pH	mL	pH
0,595	12,148	29,157	5,785	26,939	8,217	27,481	7,228	40,168	3,877	41,542	2,999
1,711	12,006	31,512	5,316	27,013	8,149	27,501	7,158	40,403	3,767	41,620	2,949
3,540	11,793	33,609	5,032	27,067	8,096	27,517	7,103	40,498	3,728	41,717	2,887
5,250	11,600	36,496	4,652	27,114	8,050	27,537	7,049	40,604	3,669	41,791	2,845
7,258	11,390	38,222	4,381	27,165	7,987	27,558	6,982	40,680	3,618	41,905	2,795
9,107	11,179	39,898	3,977	27,213	7,916	27,579	6,920	40,774	3,559	42,033	2,735
11,557	10,859	40,774	3,559	27,248	7,856	27,600	6,871	40,854	3,510	42,351	2,617
13,967	10,486	41,791	2,845	27,280	7,791	27,622	6,825	40,925	3,457	42,709	2,506
16,042	10,174	42,709	2,506	27,309	7,734	27,649	6,769	40,994	3,407	43,192	2,401
18,474	9,850	45,049	2,130	27,338	7,666	27,675	6,717	41,057	3,363	43,630	2,312
20,338	9,627	47,431	1,937	27,362	7,603	27,714	6,646	41,114	3,317		
22,136	9,402	49,292	1,835	27,386	7,538	27,747	6,594	41,184	3,263		
24,836	8,980			27,406	7,485	27,793	6,535	41,254	3,210		
26,216	8,608			27,427	7,418	27,846	6,470	41,329	3,150		
27,013	8,149			27,444	7,358	27,902	6,411	41,406	3,093		
27,969	6,347			27,463	7,287	27,969	6,347	41,466	3,047		

Procedimento de Referência: Preparação de Padrões de Ácido e de Base

Ácido clorídrico e hidróxido de sódio são o ácido e a base fortes mais comuns usados em laboratório. Ambos os reagentes necessitam ser padronizados para conhecermos suas concentrações exatas. A Seção 10-5 fornece informações básicas para os procedimentos descritos a seguir.

Reagentes

NaOH 50% p/p: (3 mL/aluno) dissolva 50 g do NaOH com grau analítico em 50 mL de água destilada e deixe a suspensão descansar até o dia seguinte. O Na_2CO_3 é insolúvel e precipita. Armazene a solução em frasco de polietileno bem vedado e manuseie com cuidado para evitar a agitação do precipitado quando da retirada do líquido.

Indicador fenolftaleína: dissolva 50 mg em 50 mL de etanol e adicione 50 mL de água destilada.

Indicador verde de bromocresol: dissolva 100 mg em 14,3 mL de NaOH 0,01 M e dilua até 250 mL com água destilada.

HCl concentrado (37% p/p): 10 mL/aluno.

Padrões primários: hidrogenoftalato de potássio (~2,5 g/aluno) e carbonato de sódio (~1,0 g/aluno).

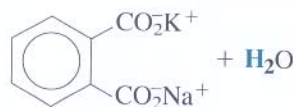
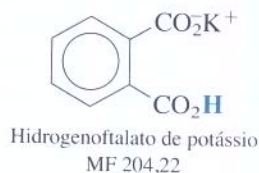
NaCl 0,05 M: 50 mL/aluno.

Padronizando NaOH

1. Seque o hidrogenoftalato de potássio com grau de padrão primário a 110°C por 1 h e armazene-o em um frasco fechado num dessecador.

$CO_2^-K^+$ / CO_2H + NaOH ⟶

Hidrogenoftalato de potássio
MF 204,22

$CO_2^-K^+$ / $CO_2^-Na^+$ + H_2O

2. Ferva 1 L de água por 5 min para expelir o CO_2. A água deve ser vertida em um frasco de polietileno, que deve ser mantido bem fechado sempre que possível. Calcule o volume de NaOH 50% p/p necessário para preparar 1 L de NaOH 0,1M. (A massa espcífica do NaOH 50% p/p é 1,50 g por mililitro de solução.) Use uma proveta graduada para transferir o volume calculado de NaOH para o frasco com a água. (**CUIDADO:** NaOH 50% p/p é muito agressivo. Lave abundantemente com água qualquer respingo em sua pele.) Misture bem a solução e espere que esta alcance a temperatura ambiente (de preferência deixe a solução pernoitar).

3. Pese quatro amostras de hidrogenoftalato de potássio e dissolva cada uma delas em ~25 mL de água destilada em um frasco de 125 mL. Cada amostra deve conter sólido suficiente para reagir com ~25 mL de NaOH 0,1 M. Adicione 3 gotas de solução do indicador fenolftaleína a cada frasco e titule uma das soluções rapidamente para determinar o ponto final. A entrada da bureta deve ser parcialmente fechada com uma tampa, de modo a minimizar a absorção de CO_2 do ar.

4. Calcule o volume de NaOH necessário para titular cada uma das outras três amostras e titule-as cuidadosamente. Durante cada titulação, incline e rode periodicamente o frasco, de modo a transferir todo o líquido das paredes para o seio da solução. Próximo ao ponto final libere menos de 1 gota de titulante de cada vez. Para isso, mantenha suspensa, na ponta da bureta, parte de uma gota e encoste a gota na parede do frasco, que depois é transferida para o seio da solução inclinando-se e rodando-se o frasco. O ponto final corresponde a um aparecimento de uma tênue cor rosa que permanece por 15 s. (A cor irá evanescer lentamente à medida que o CO_2 do ar se dissolve na solução.)

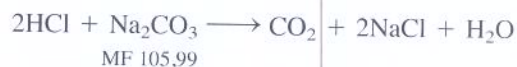
5. Calcule o valor da molaridade média ($\bar{x}$), seu respectivo desvio-padrão (s) e o desvio-padrão relativo (=100 x $s/\bar{x}$). Se você for cuidadoso, o desvio-padrão relativo deve ser < 0,2%.

Padronizando HCl

1. Use a tabela na contracapa deste livro para calcular o volume de HCl ~37% p/p que deve ser adicionado a 1 L de água destilada para produzir uma solução de HCl 0,1 M e prepare esta solução.

2. Seque o Na_2CO_3 com grau de pureza de padrão primário por 1 h em estufa a 105°C e, a seguir, deixe esfriar em um dessecador.

3. Pese quatro amostras, cada uma contendo Na_2CO_3 suficiente para reagir com ~25 mL de HCl 0,1 M, e coloque cada uma delas em um frasco de 125 mL. Quando você estiver pronto para titular cada uma das amostras dissolva cada uma em ~25 mL de água destilada. Adicione 3 gotas de solução do indicador verde de bromocresol e titule uma das amostras rapidamente até a cor verde para determinar o ponto final aproximado da titulação.

$$2HCl + \underset{\text{MF } 105,99}{Na_2CO_3} \longrightarrow CO_2 + 2NaCl + H_2O$$

4. Titule cuidadosamemente cada uma das outras amostras, até o ponto em que ocorre a viragem de azul para verde. Ferva a solução de modo a expelir o CO_2. A solução deve se tornar azul novamente. Adicione, cuidadosamente, HCl, a partir da bureta, de modo a restabelecer a cor verde na solução e anote o volume de ácido consumido até esse ponto.

5. Titule um branco, preparado a partir de 50mL de NaCl 0,05M e 3 gotas do indicador. Subtraia o valor do volume obtido para o branco dos valores consumidos para titular o Na_2CO_3.

6. Calcule a molaridade média do HCl, o desvio-padrão e o desvio-padrão relativo.

Notas e Referências

1. D. Lee and A. Goldman, "Plant Linked to Pet Death Had History of Polluting," *Los Angeles Times*, 9 May 2007, p. C1. B. Puschner, R. H. Poppenga, L. J. Lowenstine, M. S. Filigenzi, and P. A. Pesavento, *J. Vet. Diagn. Invest.* **2007,** *19*, 616.

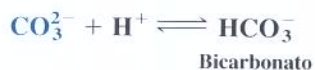
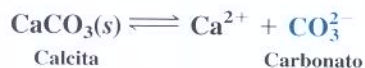
2. Medida Colorimétrica de Kjeldahl: http://www.epa.gov/grtlakes/lmmb/methods/tknalr2.pdf.

Ácidos Dissolvem Prédios e Dentes

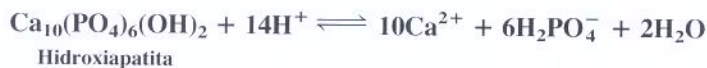
Erosão da pedra calcária. Entre 1980 e 1990 a chuva ácida dissolveu ½ mm da espessura das paredes externas da Catedral de São Paulo, em Londres. A redução da indústria pesada diminuiu o SO_2 atmosférico (a maior fonte da chuva ácida) do alto nível de 100 ppb, em 1970, para 10 ppb em 2000. Correspondentemente, somente ¼ mm da pedra externa da Catedral de São Paulo desapareceu entre 1990 e 2000. Um canto do prédio, em frente a uma estação de força, se dissolveu numa taxa 10 vezes mais rápida do que no resto do prédio, até que a estação foi fechada.[1] A abertura do Capítulo 8 mostrou o pH da água da chuva na Europa. [Pictor International/Picture Quest.]

A principal constituinte do calcário e do mármore, que são utilizados em muitos edifícios, é a calcita, uma forma cristalina do carbonato de cálcio. Este mineral é insolúvel em soluções neutras e básicas, mas se dissolve em ácido em virtude de dois *equilíbrios acoplados* nos quais o produto de uma reação é consumido na reação seguinte:

$$\underset{\text{Calcita}}{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+} + \underset{\text{Carbonato}}{CO_3^{2-}}$$

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{Bicarbonato}}{HCO_3^-}$$

O princípio de Le Châtelier nos diz que se removermos o produto da primeira reação deslocaremos a reação para a direita, tornando a calcita mais solúvel.

O esmalte dentário contém o mineral hidroxiapatita, um hidroxifosfato de cálcio. Esse mineral também se dissolve em ácido, pois PO_4^{3-} e OH^- reagem com o H^+:

$$\underset{\text{Hidroxiapatita}}{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2} + 14H^+ \rightleftharpoons 10Ca^{2+} + 6H_2PO_4^- + 2H_2O$$

As bactérias residentes sobre os dentes metabolizam açúcares e produzem ácido lático, que diminui o pH para abaixo de 5 sobre a superfície do dente. O ácido dissolve a hidroxiapatita, criando, assim, a cárie dentária.

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}HCO_2H \quad \text{Ácido lático}$$

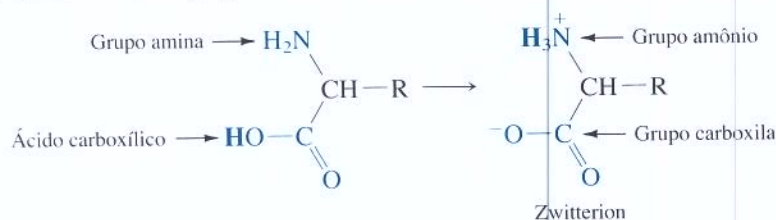
CAPÍTULO 11

Ácidos e Bases Polipróticos

O ácido carbônico do calcário, o ácido fosfórico dos dentes e os aminoácidos das proteínas são todos **ácidos polipróticos** – aqueles que possuem mais do que um próton ácido. Este capítulo estende nossa discussão dos ácidos, bases e tampões para os sistemas polipróticos encontrados na natureza.

11-1 Aminoácidos São Polipróticos

Os **aminoácidos**, que são os constituintes estruturais das proteínas, têm um grupo ácido do tipo ácido carboxílico, um grupo básico amina e um substituinte variável designado R:

Grupo amina → H_2N–CH(R)–C(=O)–OH ← Ácido carboxílico $\longrightarrow$ $H_3\overset{+}{N}$ ← Grupo amônio; ^-O–C(=O) ← Grupo carboxila

Zwitterion

O *zwitterion* é uma molécula com cargas positivas e negativas.

Como o grupo amina é mais básico do que o grupo carboxila, o próton ácido se situa sobre o nitrogênio do grupo amina, em vez do oxigênio do grupo carboxila. A estrutura resultante, com sítios positivo e negativo, é chamada de **zwitterion**.

Em pH baixo, tanto o grupo amônio como o grupo carboxila estão protonados. Em pH elevado nenhum dos dois está protonado. O substituinte também pode possuir propriedades ácidas ou básicas. A Tabela 11-1 apresenta os valores das constantes de dissociação ácida de 20 aminoácidos comuns, onde cada substituinte (R) é mostrado na sua forma completamente protonada. Por exemplo, o aminoácido cisteína possui três prótons ácidos:

$H_3\overset{+}{N}$–$CHCH_2SH$–C(=O)–OH (H_3A^+) $\underset{pK_{a1} = 1{,}7}{\overset{K_{a1} = 0{,}020}{\rightleftharpoons}}$ $H_3\overset{+}{N}$–$CHCH_2SH$–C(=O)–O^- (H_2A) $\underset{pK_{a2} = 8{,}36}{\overset{K_{a2} = 4{,}4 \times 10^{-9}}{\rightleftharpoons}}$ $H_3\overset{+}{N}$–$CHCH_2S^-$–C(=O)–O^- (HA^-)

Esta é a cisteína, uma molécula sem carga líquida

HA^- $\underset{pK_{a3} = 10{,}74}{\overset{K_{a3} = 1{,}8 \times 10^{-11}}{\rightleftharpoons}}$ H_2N–$CHCH_2S^-$–C(=O)–O^- (A^{2-})

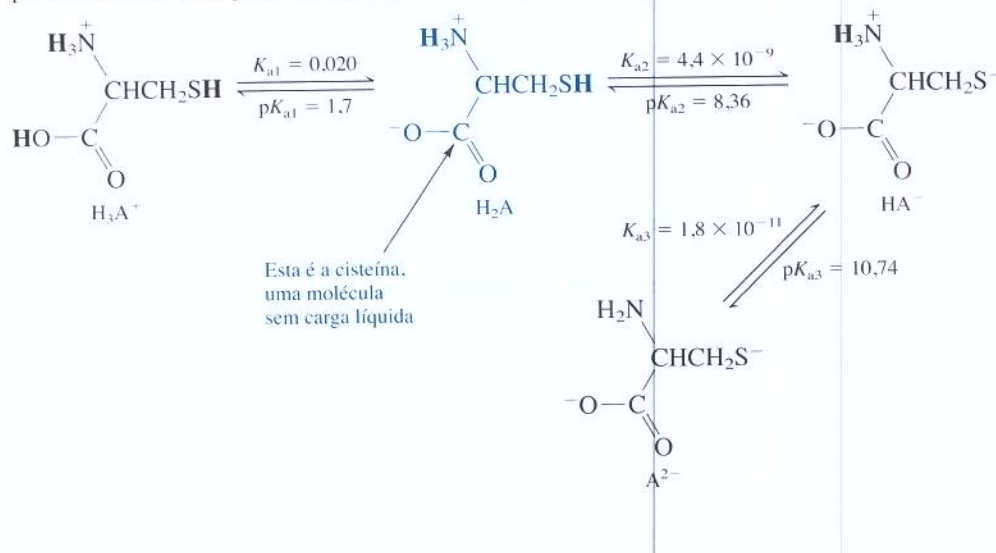
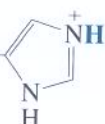
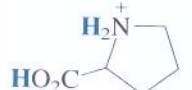
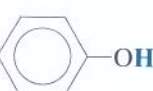
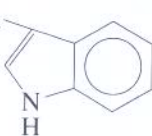



Tabela 11-1 Constantes de dissociação ácida de aminoácidos[a]

Aminoácido[b]	Substituinte	pK_a do grupo ácido carboxílico	pK_a do grupo amônio	pK_a do substituinte	Massa molecular
Ácido aspártico (D)	$—CH_2CO_2\mathbf{H}$	1,990	10,002	3,900	133,10
Ácido glutâmico (E)	$—CH_2CH_2CO_2\mathbf{H}$	2,16	9,96	4,30	147,13
Alanina (A)	$—CH_3$	2,344	9,868		89,09
Arginina (R)	$—CH_2CH_2CH_2NHC(=^+NH_2)NH_2$	1,823	8,991	12,1	174,20
Asparagina (N)	$—CH_2C(=O)NH_2$	2,16	8,73		132,12
Cisteína (C)	$—CH_2S\mathbf{H}$	(1,7)	10,74	8,36	121,16
Fenilalanina (F)	$—CH_2—C_6H_5$ (fenil)	2,20	9,31		165,19
Glicina (G)	$—H$	2,350	9,778		75,07
Glutamina (Q)	$—CH_2CH_2C(=O)NH_2$	2,19	9,00		146,15
Histidina (H)	$—CH_2$—imidazol ($\overset{+}{N}\mathbf{H}$, N—H)	(1,6)	9,28	5,97	155,16
Isoleucina (I)	$—CH(CH_3)(CH_2CH_3)$	2,318	9,758		131,17
Leucina (L)	$—CH_2CH(CH_3)_2$	2,328	9,744		131,17
Lisina (K)	$—CH_2CH_2CH_2CH_2N\mathbf{H}_3^+$	(1,77)	9,07	10,82	146,19
Metionina (M)	$—CH_2CH_2SCH_3$	2,18	9,08		149,21
Prolina (P)	$\mathbf{H}_2\overset{+}{N}$—pirrolidina—$C\,O_2\mathbf{H}$ ← Estrutura do aminoácido inteiro	1,952	10,640		115,13
Serina (S)	$—CH_2OH$	2,187	9,209		105,09
Tirosina (Y)	$—CH_2—C_6H_4—O\mathbf{H}$	2,41	8,67	11,01	181,19
Treonina (T)	$—CH(CH_3)(OH)$	2,088	9,100		119,12
Triptofano (W)	$—CH_2$—indol (N—H)	2,37	9,33		204,23
Valina (V)	$—CH(CH_3)_2$	2,286	9,719		117,15

[a] pK_a à 25°C.

[b] As abreviações-padrão são mostradas entre parênteses. Os prótons ácidos são mostrados em **negrito**. Cada substituinte está escrito em sua forma totalmente protonada.

FONTE: A. E. Martell, R. M. Smith, and R. J. Motekaitis, *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes*, NIST Standard Reference Database 46, Gaithersburg, MD, 2001.

Em geral, um ácido *diprótico* possui duas constantes de dissociação ácida K_{a1} e K_{a2} (onde $K_{a1} > K_{a2}$):

$$H_2A \overset{K_{a1}}{\rightleftharpoons} HA^- + H^+ \qquad HA^- \overset{K_{a2}}{\rightleftharpoons} A^{2-} + H^+$$

K_{a1} se refere ao próton mais ácido. O subscrito a em K_{a1} e K_{a2} é normalmente omitido, e iremos escrever K_1 e K_2 durante a maior parte deste capítulo.

As duas constantes de associação básica são designadas K_{b1} e K_{b2} ($K_{b1} > K_{b2}$):

$$A^{2-} + H_2O \overset{K_{b1}}{\rightleftharpoons} HA^- + OH^- \qquad HA^- + H_2O \overset{K_{b2}}{\rightleftharpoons} H_2A + OH^-$$

Relação entre K_a e K_b

Se você adicionar a reação de K_{a1} à reação de K_{b2}, a soma é $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ — a reação de K_w. Dessa mesma forma você pode encontrar o conjunto de relações mais importante entre as constantes de equilíbrio dos ácidos e das bases.

Relação entre K_a e K_b para um sistema diprótico:

$$K_{a1} \cdot K_{b2} = K_w \qquad (11\text{-}1)$$
$$K_{a2} \cdot K_{b1} = K_w$$

Desafio Adicione as reações de K_{a1} e a de K_{b2} para provar que $K_{a1} \cdot K_{b2} = K_w$.

Para um sistema *triprótico*, com três prótons ácidos, as relações correspondentes são

Relação entre K_a e K_b para um sistema triprótico:

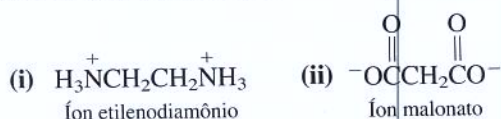
$$K_{a1} \cdot K_{b3} = K_w$$
$$K_{a2} \cdot K_{b2} = K_w \qquad (11\text{-}2)$$
$$K_{a3} \cdot K_{b1} = K_w$$

A notação-padrão para sucessivas constantes de dissociação ácida de um ácido poliprótico é K_1, K_2, K_3 e assim sucessivamente, com o subscrito a usualmente omitido. Conforme foi dito anteriormente, mantemos ou omitimos o subscrito a por uma questão de clareza. Para sucessivas constantes de hidrólise básica mantemos o subscrito b. *K_{a1} (ou K_1) se refere às espécies ácidas com seus diversos prótons, e K_{b1} se refere às espécies básicas sem prótons ácidos.*

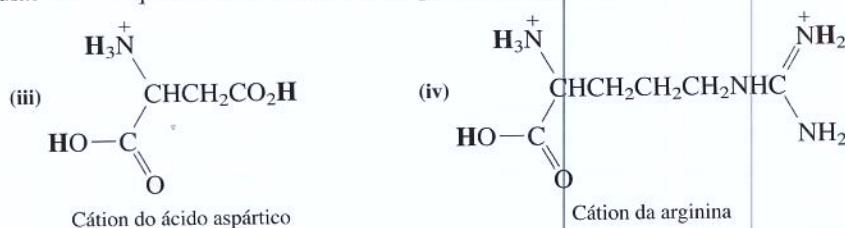
Pergunte a Você Mesmo

11-A. **(a)** Cada um dos íons vistos a seguir sofre duas reações ácido-base consecutivas (chamadas etapas da reação ácido-base) quando colocados em água. Escreva as reações e os símbolos corretos (por exemplo, K_2 ou K_{b1}) para a constante de equilíbrio de cada uma. Utilize o Apêndice B para encontrar o valor numérico de cada constante de equilíbrio ácido ou básico.

(i) $H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3$
Íon etilenodiamônio

(ii) $^-OC(=O)CH_2C(=O)O^-$
Íon malonato

(b) Partindo das espécies vistas a seguir, totalmente protonadas, escreva as etapas das reações de dissociação ácida para os aminoácidos ácido aspártico e arginina. Certifique-se de remover os prótons na ordem correta, com base nos valores de pK_a da Tabela 11-1. Lembre-se de que o próton com o menor valor de pK_a (isto é, o maior valor de K_a) sai primeiro. Nomeie as moléculas neutras que chamamos de ácido aspártico e arginina.

(iii) $H_3\overset{+}{N}$—$CHCH_2CO_2\mathbf{H}$ com HO—C(=O)— ligado ao CH
Cátion do ácido aspártico

(iv) $H_3\overset{+}{N}$—$CHCH_2CH_2CH_2NHC(=\overset{+}{N}H_2)NH_2$ com HO—C(=O)— ligado ao CH
Cátion da arginina

11-2 Descobrindo o pH em Sistemas Dipróticos

Vamos considerar o aminoácido leucina, simbolizado por HL:

A cadeia lateral na leucina é um grupo isobutila: R = — $(CH_3)_2CHCH_2$

$$\underset{H_2L^+}{H_3\overset{+}{N}CH(R)CO_2H} \xrightleftharpoons{pK_{a1} = 2{,}328} \underset{\text{HL Leucina}}{H_3\overset{+}{N}CH(R)CO_2^-} \xrightleftharpoons{pK_{a2} = 9{,}744} \underset{L^-}{H_2NCH(R)CO_2^-}$$

As constantes de equilíbrio referem-se às seguintes reações:

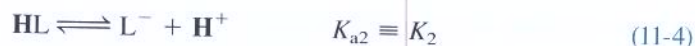
Ácido diprótico:

$$H_2L^+ \rightleftharpoons HL + H^+ \qquad K_{a1} \equiv K_1 \qquad (11\text{-}3)$$

$$HL \rightleftharpoons L^- + H^+ \qquad K_{a2} \equiv K_2 \qquad (11\text{-}4)$$

Base diprótica:

$$L^- + H_2O \rightleftharpoons HL + OH^- \qquad K_{b1} \qquad (11\text{-}5)$$

$$HL + H_2O \rightleftharpoons H_2L^+ + OH^- \qquad K_{b2} \qquad (11\text{-}6)$$

Vamos agora calcular o pH e a composição das soluções individuais de H_2L^+ 0,050 0 M, de HL 0,050 0 M e de L^- 0,050 0 M. Nossos métodos não dependem das cargas dos ácidos e das bases. Utilizamos o mesmo procedimento para encontrar o pH da espécie diprótica H_2A, onde A é uma designação genérica, ou H_2L^+, onde HL é a leucina.

A Forma Ácida, H_2L^+

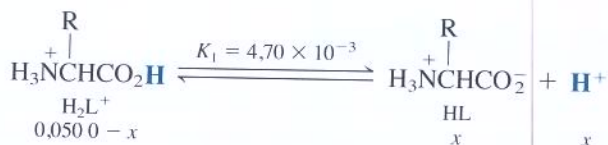
Um problema simples.

Um sal, como o cloridrato de leucina, contém a espécie protonada, H_2L^+, que pode se dissociar duas vezes, como indicado nas Reações 11-3 e 11-4. Como $K_1 = 4{,}70 \times 10^{-3}$, H_2L^+ é um ácido fraco. O HL é um ácido ainda mais fraco, pois $K_2 = 1{,}80 \times 10^{-10}$. A espécie H_2L^+ só se dissocia parcialmente e o HL resultante dificilmente se dissociará totalmente. Por este motivo fazemos a (super) aproximação de que uma solução de H_2L^+ se comporta como um ácido *monoprótico*, com $K_a = K_1$.

Com essa aproximação o cálculo do pH de uma solução de H_2L^+ 0,050 0 M é simples:

O H_2L^+ pode ser considerado um ácido monoprótico, com $K_a = K_1$.

F é a concentração formal de H_2L^+ (= 0,050 0 M, neste exemplo).

$$\underset{\substack{H_2L^+ \\ 0{,}050\,0 - x}}{H_3\overset{+}{N}CH(R)CO_2H} \xrightleftharpoons{K_1 = 4{,}70 \times 10^{-3}} \underset{\substack{HL \\ x}}{H_3\overset{+}{N}CH(R)CO_2^-} + \underset{x}{H^+}$$

$$\frac{x^2}{F - x} = K_1 \Rightarrow x = 1{,}32 \times 10^{-2}\ M$$

$$[HL] = x = 1{,}32 \times 10^{-2}\ M$$

$$[H^+] = x = 1{,}32 \times 10^{-2}\ M \Rightarrow pH = 1{,}88$$

$$[H_2L^+] = F - x = 3{,}68 \times 10^{-2}\ M$$

Qual é a concentração de L^- na solução? Podemos calcular $[L^-]$ a partir da equação de K_2:

$$HL \overset{K_2}{\rightleftharpoons} L^- + H^+ \qquad K_2 = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} \Rightarrow [L^-] = \frac{K_2[HL]}{[H^+]}$$

$$[L^-] = \frac{(1{,}80 \times 10^{-10})(1{,}32 \times 10^{-2})}{(1{,}32 \times 10^{-2})} = 1{,}80 \times 10^{-10}\ M\ (= K_2)$$

Nossa aproximação de que a segunda dissociação de um ácido diprótico é muito menor do que a primeira dissociação é confirmada pelo último resultado. A concentração de L^- é cerca de oito ordens de grandeza menor do que a de HL. Como uma fonte de prótons, a dissociação de HL é desprezível em relação à dissociação do H_2L^+. Para a maioria dos ácidos dipróticos, K_1 é suficientemente maior do que K_2 para validar essa aproximação. Mesmo que K_2 fosse 10 vezes menor do que K_1, a $[H^+]$ calculada, ignorando a segunda ionização, acarretaria um

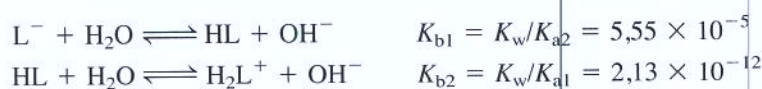
erro de somente 4%. O erro no pH seria de somente 0,01 unidade de pH. Em resumo, *uma solução de um ácido diprótico comporta-se como uma solução de um ácido monoprótico, com* $K_a = K_{a1}$.

O dióxido de carbono dissolvido é um dos mais importantes ácidos dipróticos no ecossistema da Terra. O Boxe 11-1 descreve o perigo iminente para toda a cadeia alimentar oceânica em consequência do aumento do CO_2 atmosférico dissolvido nos oceanos. A Reação A no Boxe 11-1 abaixa a concentração de CO_3^{2-} nos oceanos. Como consequência, as conchas de $CaCO_3$ e os esqueletos de criaturas da parte de baixo da cadeia alimentar se dissolverão através da Reação B do Boxe 11-1. Este efeito é muito mais certo do que os efeitos do CO_2 atmosférico no clima da Terra.

A Forma Básica, L^-

As espécies totalmente básicas, L^-, que podem ser encontradas em sais como o leucinato de sódio, podem ser preparadas tratando-se a leucina com uma quantidade equimolar de NaOH. A dissolução do leucinato de sódio em água forma a solução de L^-, a espécie totalmente básica. Os valores de K_b para este ânion dibásico são

Um problema ainda mais simples.

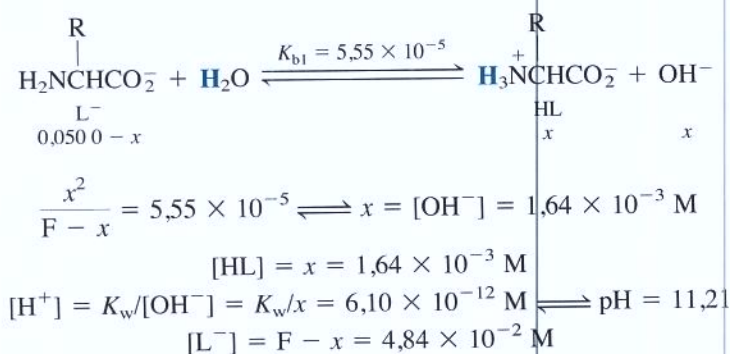
$$L^- + H_2O \rightleftharpoons HL + OH^- \qquad K_{b1} = K_w/K_{a2} = 5{,}55 \times 10^{-5}$$
$$HL + H_2O \rightleftharpoons H_2L^+ + OH^- \qquad K_{b2} = K_w/K_{a1} = 2{,}13 \times 10^{-12}$$

K_{b1} mostra que L^- não irá **hidrolisar** (reagir com a água) muito para formar HL. Além disso, K_{b2} mostra que o HL resultante é uma base tão fraca que dificilmente irá ocorrer uma reação posterior para formar H_2L^+.

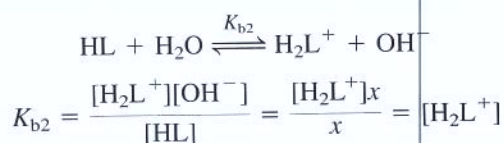
Hidrólise é a reação de qualquer espécie com a água. Especificamente, a reação $L^- + H_2O \rightleftharpoons HL + OH^-$ é chamada de hidrólise.

Vamos considerar, portanto, L^- como uma espécie monobásica, com $K_b = K_{b1}$. Os resultados desta (fantástica) aproximação podem ser desenvolvidos como se segue:

$$\underset{\substack{L^- \\ 0{,}0500 - x}}{H_2N\overset{\overset{\displaystyle R}{|}}{C}HCO_2^-} + H_2O \xrightleftharpoons{K_{b1} = 5{,}55 \times 10^{-5}} \underset{\substack{HL \\ x}}{H_3\overset{+}{N}\overset{\overset{\displaystyle R}{|}}{C}HCO_2^-} + \underset{x}{OH^-}$$

A espécie L^- pode ser considerada como monobásica, com $K_b = K_{b1}$.

$$\frac{x^2}{F - x} = 5{,}55 \times 10^{-5} \Longrightarrow x = [OH^-] = 1{,}64 \times 10^{-3}\ M$$
$$[HL] = x = 1{,}64 \times 10^{-3}\ M$$
$$[H^+] = K_w/[OH^-] = K_w/x = 6{,}10 \times 10^{-12}\ M \Longrightarrow pH = 11{,}21$$
$$[L^-] = F - x = 4{,}84 \times 10^{-2}\ M$$

A concentração de H_2L^+ pode ser encontrada a partir do equilíbrio K_{b2}:

$$HL + H_2O \overset{K_{b2}}{\rightleftharpoons} H_2L^+ + OH^-$$
$$K_{b2} = \frac{[H_2L^+][OH^-]}{[HL]} = \frac{[H_2L^+]x}{x} = [H_2L^+]$$

Encontramos que $[H_2L^+] = K_{b2} = 2{,}13 \times 10^{-12}$ M, e a aproximação de que $[H_2L^+]$ é desprezível em relação à [HL] se justifica. Em resumo, se existir uma diferença razoável entre K_{a1} e K_{a2} (e, portanto, entre K_{b1} e K_{b2}), *a forma totalmente básica de um ácido diprótico pode ser considerada uma forma monobásica, com* $K_b = K_{b1}$.

A Forma Intermediária, HL

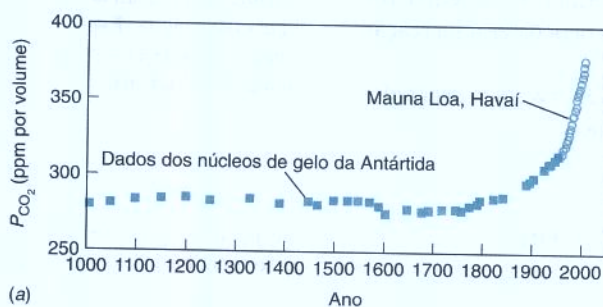
Uma solução preparada a partir da leucina, HL, é mais complicada do que uma preparada a partir de H_2L^+ ou de L^-, pois HL é tanto um ácido como uma base.

Um problema mais difícil.

$$HL \rightleftharpoons H^+ + L^- \qquad K_a = K_2 = 1{,}80 \times 10^{-10} \qquad (11\text{-}7)$$
$$HL + H_2O \rightleftharpoons H_2L^+ + OH^- \qquad K_b = K_{b2} = 2{,}13 \times 10^{-12} \qquad (11\text{-}8)$$

HL se comporta tanto como um ácido como uma base.

Boxe 11-1 Dióxido de Carbono no Ar e no Oceano

O dióxido de carbono se comporta como um *gás de efeito estufa* na atmosfera, com um papel significativo na regulação da temperatura da superfície da Terra e, portanto, do clima da Terra.[2] A Terra absorve a luz solar e, então, emite radiação infravermelha para o espaço. O balanço entre a luz solar absorvida e a radiação para o espaço determina a temperatura da superfície da Terra. Um gás de efeito estufa é assim chamado porque absorve a radiação infravermelha emitida pelo solo e a irradia novamente de volta para o solo. Através da interceptação da radiação da Terra o dióxido de carbono atmosférico mantém nosso planeta mais aquecido do que deveria ser no caso da ausência desse gás. A concentração do dióxido de carbono atmosférico esteve constante em ~285 ppm (285 μL/L) por um milênio (ou mais) antes da revolução industrial. A partir de 1800 a queima de combustíveis fósseis e a destruição das florestas da Terra causaram um aumento exponencial na concentração de CO_2 que ameaça alterar o clima da Terra neste século.

Registro de milhares de anos do CO_2 atmosférico obtido das medições do CO_2 aprisionado nos núcleos de gelo da Antártida e de medições atmosféricas diretas. [Dados da Antártida de D. M. Etheridge, L. P. Steele, R. L. Langenfelds, R. J. Francey, J.-M. Barnola e V. I. Morgan, em *Trends: A Compendium of Data on Global Change*, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1998. Dados do Havaí de C. D. Keeling e T. P. Whorf, Scripps Institution of Oceanography, http://cdiac.ornl.gov/ftp/trends/co2/maunaloa.co2.]

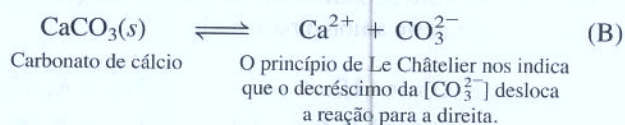
O aumento do CO_2 atmosférico aumenta a concentração do CO_2 dissolvido nos oceanos, o que consome o carbonato e abaixa o pH:

$$\underset{}{CO_2(aq)} + H_2O + \underset{\text{Carbonato}}{CO_3^{2-}} \longrightarrow \underset{\text{Bicarbonato}}{2HCO_3^-} \qquad \text{(A)}$$

O pH do oceano já diminuiu do seu valor de 8,16 da época pré-industrial para 8,04 hoje em dia.[3] Sem as mudanças das nossas atividades o pH pode ser de 7,7 em 2100.

A baixa concentração do íon carbonato promove a dissolução do carbonato de cálcio:

$$\underset{\text{Carbonato de cálcio}}{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-} \qquad \text{(B)}$$

O princípio de Le Châtelier nos indica que o decréscimo da $[CO_3^{2-}]$ desloca a reação para a direita.

Se a $[CO_3^{2-}]$ nos oceanos diminuir o suficiente, organismos como plânctons e corais com conchas ou esqueletos de $CaCO_3$ não sobreviverão.[4] O carbonato de cálcio possui duas formas cristalinas chamadas calcita e aragonita. A aragonita é muito mais solúvel do que a calcita. Os diferentes organismos possuem calcita ou aragonita em suas conchas ou esqueletos.

Os pterópodes são um tipo de plâncton também conhecido como caracóis alados (Prancha *b*). Quando pterópodes coletados do Oceano Pacífico subártico são mantidos em água que não é saturada com aragonita suas conchas começam a se dissolver nas primeiras 48 horas. Animais como os pterópodes se encontram na base da cadeia alimentar. Sua destruição se refletiria através de todo o ecossistema oceânico.

Hoje em dia a água superficial dos oceanos contém CO_3^{2-} mais do que suficiente para sustentar a aragonita e a calcita. Como o CO_2 atmosférico aumentará inexoravelmente durante o século 21, as águas superficiais dos oceanos se tornarão subsaturadas em relação à aragonita – matando os organismos que dependem deste mineral para as suas estruturas. As regiões

Uma molécula que pode doar e receber um próton é chamada de **anfiprótica**. A reação de dissociação do ácido (11-7) possui uma constante de equilíbrio maior do que a reação de hidrólise da base (11-8); esperamos, então, que uma solução de leucina seja ácida.

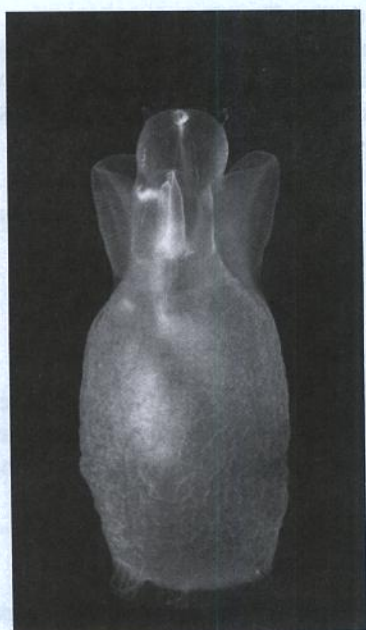
Contudo, não podemos simplesmente ignorar a Reação 11-8, mesmo se K_a e K_b diferirem de muitas ordens de grandeza. Ambas as reações se processam quase que na mesma extensão, pois o H^+ produzido na Reação 11-7 reage com o OH^- da Reação 11-8, deslocando desse modo a Reação 11-8 para a direita.

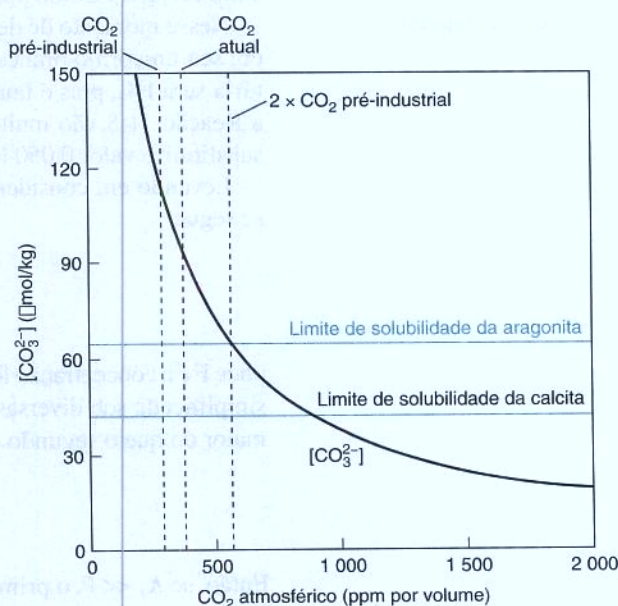
O balanço de cargas é discutido mais à frente, na Seção 12-3.

Para tratar esse caso corretamente, escrevemos um *balanço de cargas*, que indica que a soma das cargas positivas na solução deve ser igual à soma das cargas negativas. O procedimento é aplicado para a leucina, cuja forma intermediária (HL) não possui carga líquida. Entretanto, os resultados se aplicam à forma intermediária de *qualquer* ácido diprótico, independentemente de sua carga.

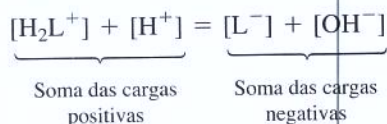
Nosso problema envolve leucina 0,050 0 M, na qual as Reações 11-7 e 11-8 podem ser aplicadas. O balanço de cargas é

polares sofrerão esse destino primeiro, pois as constantes de dissociação ácida K_{a1} e K_{a2} nas baixas temperaturas da água do mar favorecem as espécies HCO_3^- e $CO_2(aq)$ em relação ao CO_3^{2-} (Problema 11-33).

A prancha *c* mostra a concentração prevista de CO_3^{2-} na água superficial do oceano polar em função do CO_2 atmosférico. A linha horizontal superior é a concentração de CO_3^{2-} na qual a aragonita se dissolve. O CO_2 atmosférico está atualmente próximo de 400 ppm e a $[CO_3^{2-}]$ está próxima de 100 μmol/kg de água do mar – mais do que o suficiente para precipitar a aragonita ou a calcita. Quando o CO_2 atmosférico alcançar 600 ppm, próximo da metade do presente século, a $[CO_3^{2-}]$ diminuirá para 60 μmol/kg e as criaturas com estruturas de aragonita começarão a desaparecer das águas polares. Se essas altas concentrações de CO_2 atmosférico permanecerem, as extinções se moverão para latitudes mais baixas e atingirão organismos com estruturas de calcita, assim como de aragonita. *Até quando continuaremos jogando CO_2 na atmosfera para ver se essas previsões se confirmam?*

(*b*)

Pterópodes. A concha de um pterópode vivo começa a se dissolver após 48 horas em água que esteja subsaturada em aragonita [David Wrobel/Visuals Unlimited.]

(*c*)

$[CO_3^{2-}]$ calculada na água superficial do oceano polar em função do CO_2 atmosférico. Quando a $[CO_3^{2-}]$ ficar abaixo da linha horizontal a aragonita se dissolverá. [Adaptado de J. C. Orr e colaboradores, *Nature* **2005**, *437*, 681.]

$$\underbrace{[H_2L^+] + [H^+]}_{\text{Soma das cargas positivas}} = \underbrace{[L^-] + [OH^-]}_{\text{Soma das cargas negativas}} \tag{11-9}$$

Balanço de cargas para HL: soma das cargas positivas = soma das cargas negativas

Usando os equilíbrios de dissociação ácida (Equações 11-3 e 11-4), substituímos $[H_2L^+]$ por $[HL][H^+]/K_1$ e $[L^-]$ por $[HL]K_2/[H^+]$. Além disso, $[OH^-] = K_w/[H^+]$. Substituindo essas expressões no balanço de cargas, temos

$$\frac{[HL][H^+]}{K_1} + [H^+] = \frac{K_2[HL]}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

que pode ser resolvida para $[H^+]$. Inicialmente, vamos multiplicar todos os termos por $[H^+]$:

$$\frac{[HL][H^+]^2}{K_1} + [H^+]^2 = K_2[HL] + K_w$$

Explicitando $[H^+]^2$ e rearranjando:

$$[H^+]^2\left(\frac{[HL]}{K_1}+1\right)=K_2[HL]+K_w$$

$$[H^+]^2=\frac{K_2[HL]+K_w}{\frac{[HL]}{K_1}+1}$$

Multiplicando o numerador e o denominador por K_1 e extraindo a raiz quadrada em ambos os lados, temos

$$[H^+]=\sqrt{\frac{K_1K_2[HL]+K_1K_w}{K_1+[HL]}} \qquad (11\text{-}10)$$

Resolvemos o problema para $[H^+]$ em termos de constantes conhecidas e de uma variável simples, [HL]. Como prosseguimos a partir daqui?

Esta era a pista que faltava!

Nesse momento de desespero um químico galopa, descendo entre as brumas da montanha em seu unicórnio branco como a neve, para fornecer a pista que faltava: "A espécie majoritária será HL, pois é tanto um ácido fraco quanto uma base fraca. Nem a Reação 11-7, nem a Reação 11-8 vão muito longe. Para a concentração de HL na Equação 11-10 você pode substituir o valor 0,050 0 M."

Levando em consideração o conselho do químico, reescrevemos a Equação 11-10 como se segue:

$$[H^+]\approx\sqrt{\frac{K_1K_2F+K_1K_w}{K_1+F}} \qquad (11\text{-}11)$$

onde F é a concentração formal de HL (= 0,050 0 M). A Equação 11-11 pode ser posteriormente simplificada sob diversas condições. O primeiro termo do numerador é quase sempre muito maior do que o segundo termo, de forma que o segundo termo pode ser cancelado:

$$[H^+]\approx\sqrt{\frac{K_1K_2F+\cancel{K_1K_w}}{K_1+F}}$$

Então, se $K_1 \ll F$, o primeiro termo no denominador também pode ser desprezado.

$$[H^+]\approx\sqrt{\frac{K_1K_2F}{\cancel{K_1}+F}}$$

Cancelando F no numerador e no denominador, obtemos

$$[H^+]\approx\sqrt{K_1K_2}=(K_1K_2)^{1/2} \qquad (11\text{-}12)$$

Fazendo uso da identidade $\log(x^{1/2})=\frac{1}{2}\log x$, reescrevemos a Equação 11-12 na forma

$$\log[H^+]\approx\log(K_1K_2)^{1/2}=\tfrac{1}{2}\log(K_1K_2)$$

Observando que $\log xy = \log x + \log y$, podemos reescrever a equação mais uma vez:

$$\log[H^+]\approx\tfrac{1}{2}(\log K_1+\log K_2)$$

Multiplicando ambos os lados por −1, convertemos os termos em pH e pK:

$$\underbrace{-\log[H^+]}_{pH}\approx\tfrac{1}{2}(\underbrace{-\log K_1}_{pK_1}\underbrace{-\log K_2}_{pK_2})$$

O pH da forma intermediária de um ácido diprótico é próximo da metade da soma dos dois valores de pK_a, e seu valor é praticamente independente da concentração.

Forma intermediária do ácido diprótico:

$$pH\approx\tfrac{1}{2}(pK_1+pK_2) \qquad (11\text{-}13)$$

onde K_1 e K_2 são as constantes de dissociação ácida (= K_{a1} e K_{a2}) do ácido diprótico.

A Equação 11-13 é uma boa relação para ser guardada em sua memória. Ela diz que *o pH de uma solução de uma forma intermediária de um ácido diprótico tem aproximadamente o valor médio entre pK_1 e pK_2, independentemente da concentração formal.*

Para a leucina, a Equação 11-13 fornece um pH de $\frac{1}{2}(1,328 + 9,744) = 6,036$, ou $[H^+] = 10^{-pH} = 9,20 \times 10^{-7}$ M. A concentração de H_2L^+ e L^- pode ser encontrada a partir dos equilíbrios K_1 e K_2, utilizando [HL] = 0,050 0 M.

$$[H_2L^+] = \frac{[H^+][HL]}{K_1} = \frac{(9,20 \times 10^{-7})(0,050\,0)}{4,70 \times 10^{-3}} = 9,79 \times 10^{-6}\ M$$

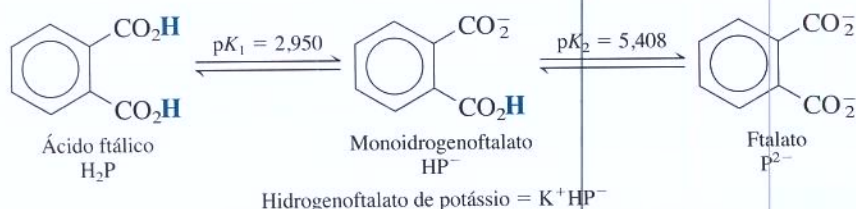
$$[L^-] = \frac{K_2[HL]}{[H^+]} = \frac{(1,80 \times 10^{-10})(0,050\,0)}{9,20 \times 10^{-7}} = 9,78 \times 10^{-6}\ M$$

A aproximação [HL] ≈ 0,050 0 M foi boa? Certamente que sim, pois $[H_2L^+]$ (= $9,79 \times 10^{-6}$ M) e $[L^-]$ (= $9,78 \times 10^{-6}$ M) são pequenas em comparação com [HL] (≈ 0,050 0 M). Quase toda a leucina permanece na forma HL.

Exemplo **O pH da Forma Intermediária de um Ácido Diprótico**

O hidrogenoftalato de potássio, KHP, é um sal da forma intermediária do ácido ftálico. Calcule o pH das soluções 0,10 M e 0,010 M de KHP.

$$\underset{\substack{\text{Ácido ftálico} \\ H_2P}}{C_6H_4(CO_2H)_2} \underset{}{\overset{pK_1 = 2,950}{\rightleftharpoons}} \underset{\substack{\text{Monoidrogenoftalato} \\ HP^-}}{C_6H_4(CO_2^-)(CO_2H)} \overset{pK_2 = 5,408}{\rightleftharpoons} \underset{\substack{\text{Ftalato} \\ P^{2-}}}{C_6H_4(CO_2^-)_2}$$

Hidrogenoftalato de potássio = K^+HP^-

SOLUÇÃO Usando a Equação 11-13, estima-se o pH do hidrogenoftalato de potássio em $\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 4,18$, independentemente da concentração.

Teste a Você Mesmo Faça a previsão do pH da solução de serina 29 mM. (**Resposta:** 5,70)

Resumo dos Cálculos com Ácidos Dipróticos

A espécie totalmente protonada H_2A é tratada como um ácido monoprótico com constante de dissociação ácida K_1. A espécie totalmente básica A^{2-} é tratada como uma base monoprótica, com constante de associação básica $K_{b1} = K_w/K_{a2}$. Para a forma intermediária HA^- utilize a equação $pH \approx \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$, onde K_1 e K_2 são as constantes de dissociação ácida para H_2A. As mesmas considerações se aplicam a uma base diprótica ($B \longrightarrow BH^+ \longrightarrow BH_2^{2+}$): B é tratada como monobásica; BH_2^{2+} é tratada como monoprótica; e BH^+ é tratada como um intermediário, com $pH \approx \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$, onde K_1 e K_2 são as constantes de dissociação *ácida* de BH_2^{2+}.

Sistemas dipróticos:

- Trate H_2A e BH_2^{2+} como ácidos fracos monopróticos
- Trate A^{2-} e B como bases fracas monopróticas
- Trate HA^- e BH^+ como intermediários: $pH \approx \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$

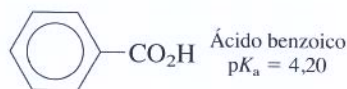
Pergunte a Você Mesmo

11-B. Encontre o pH e a concentração de H_2SO_3, HSO_3^- e SO_3^{2-} em cada uma das seguintes soluções: **(a)** H_2SO_3 0,050 M; **(b)** $NaHSO_3$ 0,050 M; **(c)** Na_2SO_3 0,050 M.

11-3 Qual É a Espécie Principal?

Frequentemente deparamos com o problema da identificação de qual espécie de ácido, base ou intermediária é predominante em determinadas condições. Por exemplo, qual é a forma principal do ácido benzoico em pH 8? O pH 8 é o resultado líquido de todos os reagentes em

solução. O pH pode ser 8 porque um tampão de fosfato foi adicionado ou porque NaOH foi adicionado ao ácido benzoico. Não importa como o pH se tornou 8. Este valor é exatamente onde ele se encontra.

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO}_2\text{H} \qquad \text{Ácido benzoico} \quad \text{p}K_a = 4{,}20$$

O pK_a para o ácido benzoico é 4,20. Isso significa que em pH 4,20 existe uma mistura 1:1 de ácido benzoico (HA) e íon benzoato (A^-). Em pH = pK_a + 1 (= 5,20) a razão $[A^-]/[HA]$ é de 10:1, que deduzimos a partir da equação de Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$

Fazendo o pH igual a pK_a + 1 encontramos

$$\cancel{\text{p}K_a} + 1 = \cancel{\text{p}K_a} + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right) \Longrightarrow 1 = \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$

Para resolver em $[A^-]/[HA]$, eleve 10 à potência de cada lado da equação:

$$10^1 = 10^{\log([\text{A}^-]/[\text{HA}])} \Longrightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10$$

pH	Espécies majoritárias
$<\text{p}K_a$	HA
$>\text{p}K_a$	A^-

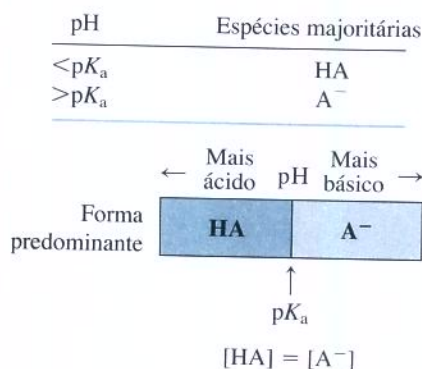
← Mais ácido   pH   Mais básico →

Forma predominante: HA | A^-

↑ pK_a

$[HA] = [A^-]$

Em pH = pK_a + 2 (= 6,20) a razão $[A^-]/[HA]$ é 100:1. Com o aumento do pH a razão $[A^-]/[HA]$ aumenta ainda mais.

Para um sistema monoprótico a espécie básica, A^-, é a forma predominante quando pH > pK_a. A espécie ácida, HA, é a forma predominante quando pH < pK_a. A forma predominante do ácido benzoico em pH 8 é o ânion benzoato, $C_6H_5CO_2^-$.

Exemplo **Espécies Principais – Quais e Quantas São?**

Qual é a forma predominante da amônia em uma solução de pH 7,0? Qual a fração de amônia que aproximadamente está nessa forma?

SOLUÇÃO No Apêndice B encontramos que pK_a = 9,24 para o íon amônio (NH_4^+, o ácido conjugado da amônia, NH_3). No pH = 9,24, $[NH_4^+] = [NH_3]$. Abaixo de pH 9,24, NH_4^+ será a forma predominante. Como o pH = 7,0 é cerca de 2 unidades de pH abaixo do pK_a, a razão $[NH_4^+]/[NH_3]$ será cerca de 1:100. Mais de 99% da amônia estão presentes sob a forma de NH_4^+.

Teste a Você Mesmo Qual é a forma predominante da cicloexilamina em pH 9,5? Que fração aproximadamente está nesta forma? (**Resposta:** ~10:1 RNH_3^+:RNH_2)

pH	Espécies majoritárias
pH < pK_1	H_2A
pK_1 < pH < pK_2	HA^-
pH > pK_2	A^{2-}

Para sistemas dipróticos o raciocínio é o mesmo, mas existem dois valores de pK_a. Considere o ácido fumárico (ácido *trans*-butenodioico), H_2A, com pK_1 = 3,02 e pK_2 = 4,48. Em pH = pK_1, $[H_2A] = [HA^-]$. Em pH = pK_2, $[HA^-] = [A^{2-}]$. O diagrama na margem mostra as espécies majoritárias em cada região de pH. Em valores de pH abaixo de pK_1, H_2A é dominante. Em valores de pH acima de pK_2, A^{2-} é dominante. Em valores de pH entre pK_1 e pK_2, HA^- é dominante. A Figura 11-1 mostra as frações de cada espécie em função do pH.

O diagrama a seguir mostra as espécies majoritárias para um sistema triprótico e introduz uma importante extensão do que aprendemos na seção anterior.

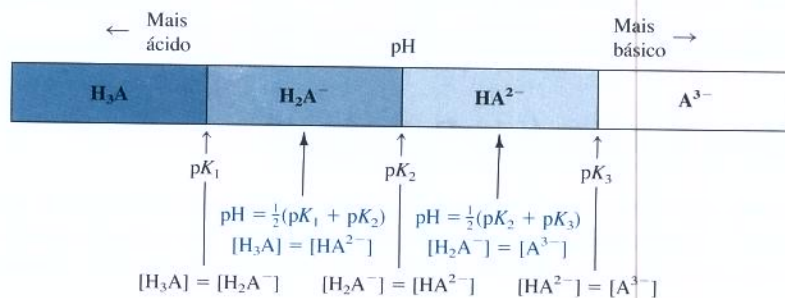
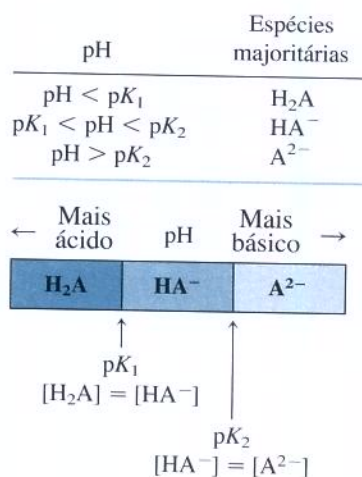
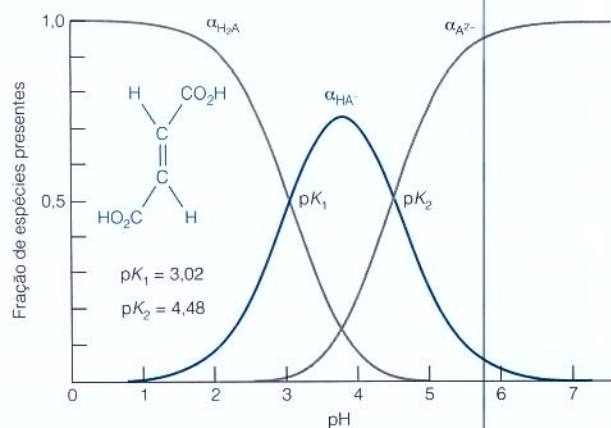



Figura 11-1 Diagrama da composição fracionária para o ácido fumárico (ácido *trans*-butenodioico). α_i é a fração da espécie *i* em cada pH. Em pH baixo, H_2A é a forma dominante. Entre os pH = pK_1 e pH = pK_2, HA^- é a dominante. Acima do pH = pK_2, A^{2-} domina. Como pK_1 e pK_2 não diferem muito entre si, a fração de HA^- nunca chega muito perto da unidade.

H_3A é a espécie dominante de um sistema triprótico na solução mais ácida com pH < pK_1. H_2A^- é dominante entre pK_1 e pK_2. HA^{2-} é a espécie majoritária entre pK_2 e pK_3, e A^{3-} domina na solução mais básica com pH > pK_3.

O diagrama precedente mostra que o pH da primeira espécie intermediária, H_2A^-, é $\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$. Neste pH as concentrações de H_3A e HA^{2-} são pequenas e iguais uma à outra. *O novo aspecto do diagrama é que o pH da segunda espécie intermediária, HA^{2-}, é $\frac{1}{2}(pK_2 + pK_3)$.* Neste pH as concentrações de H_2A^- e A^{3-} são pequenas e iguais.

Sistemas tripróticos:

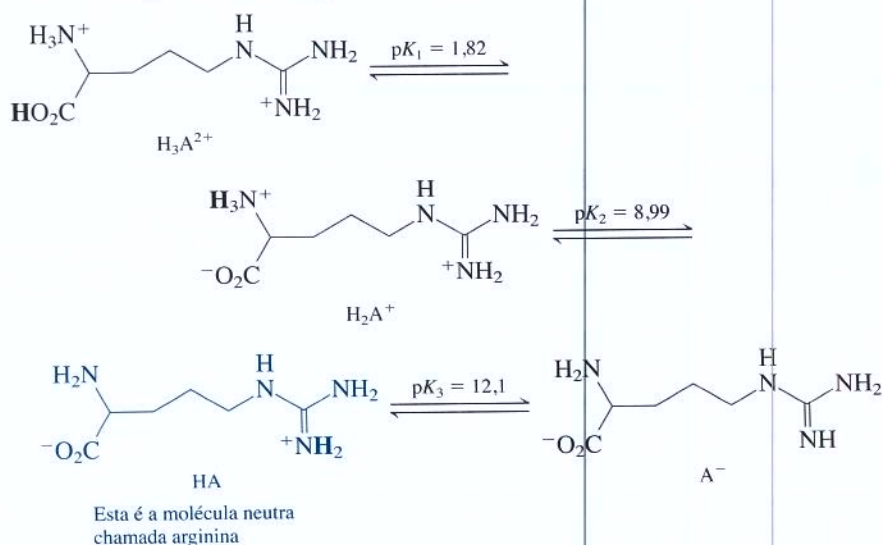
- Trate H_3A como um ácido fraco monoprótico
- Trate A^{3-} como uma base fraca monoprótica
- Trate H_2A^- como intermediário: pH ≈ $\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$
- Trate HA^{2-} como intermediário: pH ≈ $\frac{1}{2}(pK_2 + pK_3)$

Exemplo Espécies Principais em um Sistema Poliprótico

O aminoácido arginina tem as seguintes formas:

H_3A^{2+} (grupos H_3N^+, HO_2C, NH, NH_2, $^+NH_2$) $\underset{}{\overset{pK_1 = 1,82}{\rightleftharpoons}}$ H_2A^+ (grupos H_3N^+, ^-O_2C, NH, NH_2, $^+NH_2$) $\overset{pK_2 = 8,99}{\rightleftharpoons}$

HA (grupos H_2N, ^-O_2C, NH, NH_2, $^+NH_2$) $\overset{pK_3 = 12,1}{\rightleftharpoons}$ A^- (grupos H_2N, ^-O_2C, NH, NH_2, NH)

Esta é a molécula neutra chamada arginina

O grupo amônio próximo do grupo carboxila é mais ácido do que o grupo substituinte amônio à direita. Qual é a forma principal da arginina em pH 10,0? Qual é, aproximadamente, a fração nessa forma? Qual a segunda forma mais abundante nesse pH?

SOLUÇÃO Ajuda desenhar um diagrama mostrando que espécies predominam em cada pH:

H_3A^{2+}	H_2A^+	HA	A^-

pH — 1,82 (pK_1) — 8,99 (pK_2) — 12,1 (pK_3)

A espécie predominante entre $pK_2 = 8,99$ e $pK_3 = 12,1$ é HA. Em pK_2, $[H_2A^+] = [HA]$. Em pK_3, $[HA] = [A^-]$. Como pH 10,0 é cerca de uma unidade de pH maior do que pK_2, podemos dizer que $[HA]/[H_2A^+] \approx 10:1$. Cerca de 90% da arginina se encontram na forma HA. A segunda espécie mais abundante é H_2A^+, com ~10%.

Teste a Você Mesmo Qual é a forma principal da arginina em pH 8,0? Qual é, aproximadamente, a fração dessa forma? (**Resposta:** H_2A^+, ~90%)

Exemplo **Mais sobre Sistemas Polipróticos**

Na faixa de pH de 1,82 a 8,99, H_2A^+ é a forma principal da arginina. Qual é a segunda espécie mais abundante em pH 6,0? E em pH 5,0?

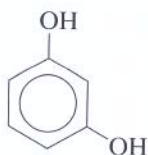
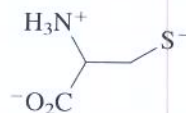
SOLUÇÃO Sabemos que o pH de uma espécie intermediária pura (anfiprótica), H_2A^+, é

$$\text{pH do } H_2A^+ \approx \tfrac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 5{,}40$$

Acima de pH 5,40 (e abaixo de pH = pK_2) HA é a segunda espécie mais importante. Abaixo de pH 5,40 (e acima de pH = pK_1) H_3A^{2+} é a segunda espécie mais importante.

Teste a Você Mesmo Qual é a segunda espécie majoritária da arginina em pH 8,0 e que fração está nesta forma? (**Resposta:** HA, ~10%)

Pergunte a Você Mesmo

11-C. **(a)** Desenhe a estrutura da forma dominante (espécie principal) de 1,3-diidroxibenzeno em pH 9,00 e em pH 11,00. Qual é a segunda espécie mais proeminente em cada pH?
(b) A cisteína é um sistema triprótico cuja forma totalmente protonada pode ser designada H_3C^+. Que forma da cisteína está desenhada aqui: H_3C^+, H_2C, HC^- ou C^{2-}? Qual seria o pH de uma solução 0,10 M dessa forma de cisteína?

OH, OH — 1,3-Diidroxibenzeno

H_3N^+, S^-, ^-O_2C — Cisteína

11-4 Titulações em Sistemas Polipróticos

A Figura 10-2 mostrou a curva de titulação de um ácido monoprótico HA tratado com OH^-. Como um breve lembrete, o pH nos muitos pontos críticos foi calculado como se segue:

Solução inicial:	Possui o pH do ácido fraco HA
$V_e/2$:	pH = pK_a porque [HA] = [A^-]
V_e:	Possui o pH da base conjugada, A^-
Passado o V_e:	pH é governado pela concentração em excesso de OH^-

A inclinação da curva de titulação é mínima em $V_e/2$ quando pH = pK_a. A inclinação é máxima no ponto de equivalência.

Antes de investigar as curvas de titulação para os sistemas dipróticos você deve imaginar que existem dois pares de tampão, derivados do ácido H_2A. H_2A e HA^- constituem um par de tampão e HA^- e A^{2-} constituem um segundo par. Para o ácido H_2A existem *duas* equações de Henderson-Hasselbalch, ambas *sempre* verdadeiras. Se as concentrações [H_2A] e [HA^-] são conhecidas, então, utilize a equação de pK_1. Se você conhece [HA^-] e [A^{2-}], utilize a equação de pK_2.

Todas as equações de Henderson-Hasselbalch são sempre verdadeiras para uma solução em equilíbrio.

$$\text{pH} = pK_1 + \log\left(\frac{[HA^-]}{[H_2A]}\right) \qquad \text{pH} = pK_2 + \log\left(\frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}\right)$$

Lembre-se de que o pK_a na equação de Henderson-Hasselbalch sempre se refere ao ácido no denominador.

Então, agora vamos voltar nossa atenção para a titulação dos ácidos dipróticos. A Figura 11-2 mostra as curvas calculadas para 50,0 mL de solução de cada um dos três diferentes

ácidos dipróticos 0,020 0 M, H_2A, titulados com OH^- 0,100 M. Para todas as três curvas H_2A possui $pK_1 = 4{,}00$. Na curva de baixo pK_2 é 6,00. Na do meio, pK_2 é 8,00; e na curva de cima pK_2 é 10,00. O primeiro ponto de equivalência (V_{e1}) ocorre quando a quantidade de mols de OH^- adicionada se iguala à quantidade de mols de H_2A. O segundo ponto de equivalência (V_{e2}) é sempre exatamente duas vezes maior do que o volume do primeiro ponto de equivalência, pois precisamos adicionar a mesma quantidade de OH^- para converter HA^- em A^{2-}. Vamos considerar como o pH varia durante essas titulações.

$V_{e2} = 2V_{e1}$ (sempre!)

O ponto A possui o mesmo pH nos três casos. Este é o pH do ácido H_2A, que é tratado como ácido monoprótico com $pK_a = pK_1 = 4{,}00$ e concentração formal F.

$$\underset{F-x}{HA} \rightleftharpoons \underset{x}{A^-} + \underset{x}{H^+} \qquad \frac{x^2}{F-x} = K_1 \tag{11-14}$$

Ponto A: ácido fraco H_2A

$$\frac{x^2}{0{,}020\,0 - x} = 10^{-4{,}00} \Longrightarrow x = 1{,}37 \times 10^{-3}\ M \Longrightarrow pH = -\log(x) = 2{,}86$$

O ponto B, que está a meio caminho do primeiro ponto de equivalência, possui o mesmo pH nos três casos. Este é o pH de uma mistura 1:1 de H_2A: HA^- que é tratado como um ácido monoprótico com $pK_a = pK_1 = 4{,}00$.

$$pH = pK_1 + \log\left(\frac{[HA^-]}{[H_2A]}\right) = pK_1 + \log 1 = pK_1 = 4{,}00 \tag{11-15}$$

Ponto B: tampão contendo H_2A + HA^-

Como todos os três ácidos possuem o mesmo pK_1, o pH neste ponto é o mesmo nos três casos.

O ponto C (e C′ e C″) é o primeiro ponto de equivalência. H_2A foi convertido em HA^-, a forma intermediária de um ácido diprótico. O pH é calculado a partir da Equação 11-13:

$$pH \approx \tfrac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = \begin{cases} 5{,}00 \text{ em C} \\ 6{,}00 \text{ em C}' \\ 7{,}00 \text{ em C}'' \end{cases} \tag{11-13}$$

Ponto C: forma intermediária HA^-

Os três ácidos possuem o mesmo pK_1, mas diferentes valores de pK_2. Portanto, o pH no primeiro ponto de equivalência é diferente nos três casos.

O ponto D está a meio caminho entre o primeiro e o segundo pontos de equivalência. A metade de HA^- foi convertida em A^{2-}. O pH é

$$pH = pK_2 + \log\left(\frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}\right) = pK_2 + \log 1 = pK_2 = \begin{cases} 6{,}00 \text{ em D} \\ 8{,}00 \text{ em D}' \\ 10{,}00 \text{ em D}'' \end{cases} \tag{11-16}$$

Ponto D: tampão contendo HA^- + A^{2-}

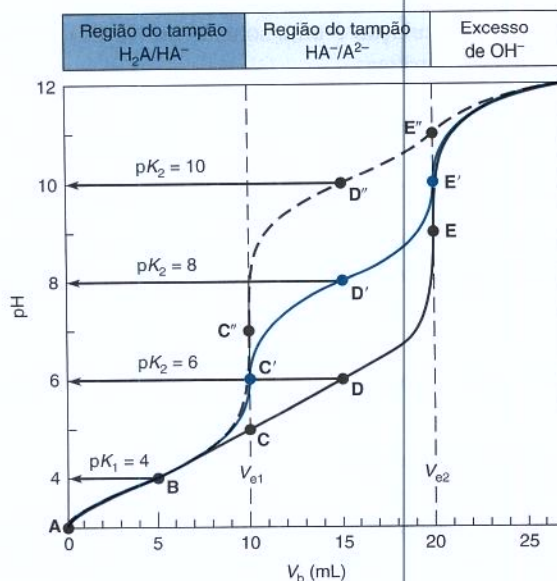



Figura 11-2 Curvas de titulação calculadas para três diferentes ácidos dipróticos, H_2A. Para cada curva, 50,0 mL de H_2A 0,020 0 M são titulados com NaOH 0,100 M. *Curva de baixo:* $pK_1 = 4{,}00$ e $pK_2 = 6{,}00$. *Curva do meio:* $pK_1 = 4{,}00$ e $pK_2 = 8{,}00$. *Curva de cima:* $pK_1 = 4{,}00$ e $pK_2 = 10{,}00$.

Olhe a Figura 11-2 e você verá que os pontos D, D′ e D″ ocorrem em pK_2 para cada ácido.

O ponto E é o segundo ponto de equivalência. Todos os ácidos foram convertidos em A^{2-}, uma base fraca com concentração F′. Encontramos o pH tratando A^{2-} como uma base monoprótica com $K_{b1} = K_w/K_{a2}$:

Ponto E: base fraca A^{2-}

$$\underset{F'-x}{A^{2-}} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{HA^-} + \underset{x}{OH^-} \qquad \frac{x^2}{F'-x} = K_{b1} \qquad (11\text{-}17)$$

O pH é diferente para os três ácidos, pois K_{b1} é diferente para os três. Aqui está como encontramos o pH no segundo ponto de equivalência:

$$F' = [A^{2-}] = \frac{\text{mmol } A^{2-}}{\text{total mL}} = \frac{(0{,}020\,0 \text{ M})(50{,}0 \text{ mL})}{70{,}0 \text{ mL}} = 0{,}014\,3 \text{ M}$$

$$\frac{x^2}{0{,}014\,3 - x} = K_{b1} = \begin{cases} 10^{-8{,}00} \text{ em E} \\ 10^{-6{,}00} \text{ em E}' \\ 10^{-4{,}00} \text{ em E}'' \end{cases} \Longrightarrow x = \begin{cases} 1{,}20 \times 10^{-5} \text{ em E} \\ 1{,}19 \times 10^{-4} \text{ em E}' \\ 1{,}15 \times 10^{-3} \text{ em E}'' \end{cases} = [OH^-]$$

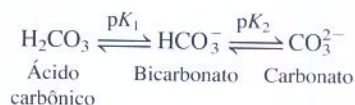
$$\Longrightarrow \text{pH} = -\log(K_w/x) = \begin{cases} 9{,}08 \text{ em E} \\ 10{,}08 \text{ em E}' \\ 11{,}06 \text{ em E}'' \end{cases}$$

Além de V_{e2}, o pH é governado principalmente pela concentração em excesso de OH^-. O pH rapidamente converge para o mesmo valor nas três titulações.

Você pode ver na Figura 11-2 que em um caso favorável (a curva do meio) observamos duas óbvias etapas de pontos de equivalência na curva de titulação. Quando os valores de pK são muito próximos ou quando os valores de pK são muito baixos ou muito altos pode não existir uma separação distinta entre os pontos de equivalência.

Exemplo Titulação do Carbonato de Sódio

Vamos inverter o processo da Figura 11-2 e calcular o pH em cada um dos pontos de A até E na titulação de uma base diprótica. A Figura 11-3 mostra a curva de titulação calculada para 50,00 mL de uma solução de Na_2CO_3 0,020 0 M tratada com solução de HCl 0,100 M. O primeiro ponto de equivalência está em 10,00 mL e o segundo em 20,00 mL. Encontre o pH em cada um dos pontos de A até E.

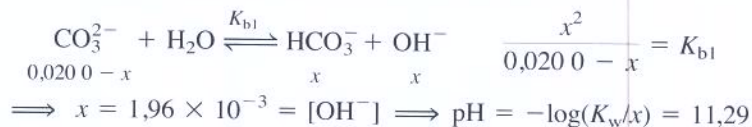
$$\underset{\text{Ácido carbônico}}{H_2CO_3} \overset{pK_1}{\rightleftharpoons} \underset{\text{Bicarbonato}}{HCO_3^-} \overset{pK_2}{\rightleftharpoons} \underset{\text{Carbonato}}{CO_3^{2-}}$$

Na_2CO_3 $\quad pK_1 = 6{,}351 \quad K_{a1} = 4{,}46 \times 10^{-7} \quad K_{b1} = K_w/K_{a2} = 2{,}13 \times 10^{-4}$

$\quad pK_2 = 10{,}329 \quad K_{a2} = 4{,}69 \times 10^{-11} \quad K_{b2} = K_w/K_{a1} = 2{,}24 \times 10^{-8}$

SOLUÇÃO

Ponto A: o ponto inicial na titulação é uma solução de Na_2CO_3 0,020 0 M, que pode ser tratada como uma base monoprótica:

$$\underset{0{,}020\,0-x}{CO_3^{2-}} + H_2O \overset{K_{b1}}{\rightleftharpoons} \underset{x}{HCO_3^-} + \underset{x}{OH^-} \qquad \frac{x^2}{0{,}020\,0 - x} = K_{b1}$$

$$\Longrightarrow x = 1{,}96 \times 10^{-3} = [OH^-] \Longrightarrow \text{pH} = -\log(K_w/x) = 11{,}29$$

Ponto B: agora estamos a meio caminho do primeiro ponto de equivalência. Metade do carbonato foi convertida em bicarbonato; então, existe uma mistura de CO_3^{2-} e HCO_3^- – *um tampão!*

$$\text{pH} = pK_2 + \log\left(\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}\right) = pK_2 + \log 1 = pK_2 = 10{,}33$$

↑ Utilize pK_2 (= pK_{a2}), pois o equilíbrio envolve CO_3^{2-} e HCO_3^-

Ponto C: no primeiro ponto de equivalência temos uma solução de HCO_3^-, a forma intermediária de um ácido diprótico. Como uma boa aproximação, o pH é independente da concentração e é dado por

Figura 11-3 Curva de titulação calculada para 50,0 mL de solução de Na_2CO_3 0,020 0 M titulada com solução de HCl 0,100 M.

$$\text{pH} \approx \tfrac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = \tfrac{1}{2}(6{,}351 + 10{,}329) = 8{,}34$$

Ponto D: estamos a meio caminho do segundo ponto de equivalência. Metade do bicarbonato foi convertido em ácido carbônico; então, existe uma mistura de HCO_3^- e H_2CO_3 – *outro tampão!*

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log\left(\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}\right) = \text{p}K_1 + \log 1 = \text{p}K_1 = 6{,}35$$

↑ Utilize $\text{p}K_1$ pois o equilíbrio envolve HCO_3^- e H_2CO_3

Ponto E: no segundo ponto de equivalência todo o carbonato foi convertido em ácido carbônico, que foi diluído de seu volume inicial de 50,00 mL para o volume de 70,00 mL.

$$F' = [H_2CO_3] = \frac{\text{mmol } H_2CO_3}{\text{total mL}} = \frac{(0{,}020\,0\text{ M})(50{,}0\text{ mL})}{70{,}0\text{ mL}} = 0{,}014\,3\text{ M}$$

$$\underset{F'-x}{H_2CO_3} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} \underset{x}{HCO_3^-} + \underset{x}{H^+} \qquad \frac{x^2}{0{,}014\,3 - x} = K_1$$

$$\Longrightarrow x = 7{,}96 \times 10^{-5} = [H^+] \Longrightarrow \text{pH} = -\log x = 4{,}10$$

Teste a Você Mesmo Qual seria o pH em $\frac{1}{2}V_{e1}$, V_{e1} e $\frac{3}{2}V_{e1}$ para a titulação do ácido mercaptoacético com NaOH? (**Resposta:** 3,64, 7,12 e 10,61)

As Proteínas São Ácidos e Bases Polipróticas

As proteínas são polímeros feitos de aminoácidos:

$$H_3\overset{+}{N}-\underset{R_1}{\overset{H}{C}}-CO_2^- + H_3\overset{+}{N}-\underset{R_2}{\overset{H}{C}}-CO_2^- + H_3\overset{+}{N}-\underset{R_3}{\overset{H}{C}}-CO_2^- \quad \text{Aminoácidos}$$

$$\downarrow -2H_2O$$

$$H_3\overset{+}{N}-\underset{R_1}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{N}-\underset{R_2}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{N}-\underset{R_3}{\overset{H}{C}}-CO_2^-$$

Um polipeptídeo (um polipeptídeo longo é chamado de proteína)

Resíduo N-terminal; Ligação peptídica; Resíduo C-terminal

(*a*)

(*b*)

Figura 11-4 (a) O esqueleto polipeptídico da proteína mioglobina, que armazena oxigênio no tecido muscular. Os grupos substituintes (os grupos R da Tabela 11-1) são omitidos para maior clareza. O grupo *heme* plano contém um átomo de ferro que pode se ligar ao O_2, ao CO e a outras moléculas pequenas. [De M. F. Perutz, "The Hemoglobin Molecule". Copyright © 1964 by Scientific American, Inc.] (*b*) Modelo cheio da mioglobina com aminoácidos ácidos e básicos carregados em coloração escura e aminoácidos *hidrofóbicos* (não polares e repelentes à água) em coloração clara. Os aminoácidos em branco são *hidrofílicos* (polares e com afinidade com a água), mas não carregados. A superfície desta proteína hidrossolúvel é dominada por cargas e por grupos hidrofílicos. [De J. M. Berg, J. L. Tymoczko e L. Stryer, *Biochemistry*, 5ª ed. (New York: W. H. Freeman and Company, 2002).]

As proteínas desempenham diferentes funções biológicas, como, por exemplo, a de suporte estrutural, catálise de reações químicas, resposta imunológica a substâncias estranhas, transporte de moléculas através de membranas e controle da expressão genética. A estrutura tridimensional e a função de uma proteína são determinadas pela sequência dos aminoácidos a partir dos quais ela é constituída. A Figura 11-4 mostra a proteína mioglobina, cuja função é armazenar O_2 nas células dos músculos. Dos 153 aminoácidos presentes no esperma da baleia, 35 possuem cadeias laterais básicas e 23 são ácidas.

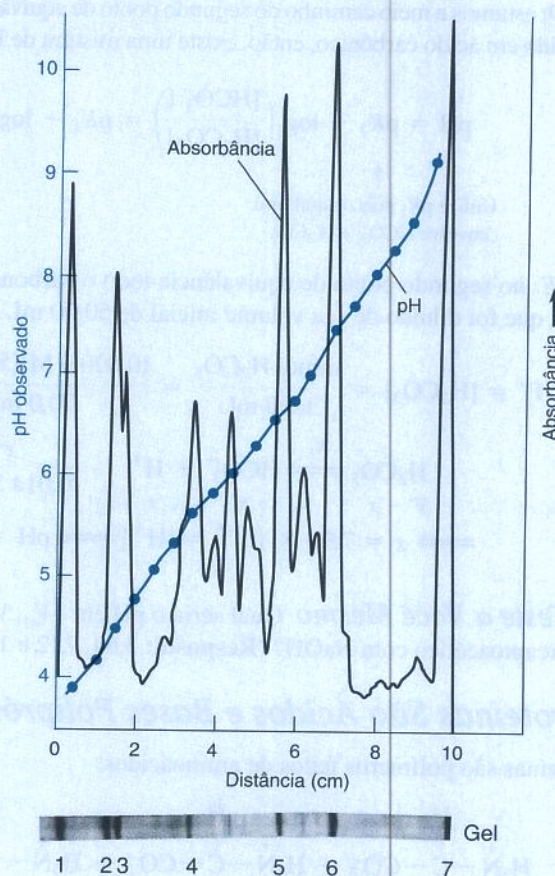
Em pH alto a maioria das proteínas perde tantos prótons que adquire carga negativa. Em pH baixo a maioria das proteínas ganha tantos prótons que adquire carga positiva. Em pH intermediário, chamado de *pH isoelétrico* (ou ponto isoelétrico), cada proteína possui exatamente carga líquida zero. O Boxe 11-2 explica como as proteínas podem ser separadas uma das outras em função de seus diferentes pontos isoelétricos.

Boxe 11-2 O que É Focalização Isoelétrica?

Em seu *pH isoelétrico* uma proteína possui carga líquida zero e, portanto, não migrará em um campo elétrico. Esse efeito é o fundamento de uma técnica muito sensível de separação de proteínas, denominada **focalização isoelétrica**. Uma mistura de proteínas é submetida a um campo elétrico forte em um meio especificamente desenvolvido para produzir um gradiente de pH. As moléculas carregadas positivamente se movem em direção ao polo negativo e as moléculas carregadas negativamente se movem em direção ao polo positivo. Cada proteína migra até alcançar o ponto onde o pH é igual ao seu pH isoelétrico. Nesse ponto a proteína não possui carga líquida e não se move mais. Assim, cada proteína presente na mistura é focalizada em uma pequena região que corresponde ao seu pH isoelétrico.

Um exemplo de focalização isoelétrica é mostrado na figura. Uma mistura de proteínas, contendo uma mistura de compostos polipróticos denominados *anfólitos*, é aplicada a um gel de poliacrilamida. Cada extremidade do gel é colocada em contato com uma solução condutora, e um potencial elétrico de várias centenas de volts é aplicado através do gel. Os anfólitos migram até formarem um gradiente de pH estável (variando de um pH igual a aproximadamente 3, em uma das extremidades do gel, até um pH igual a cerca de 10, na outra extremidade). Cada proteína migra até alcançar a zona com seu pH isoelétrico, onde ela não possui nenhuma carga líquida e para de migrar. Se uma molécula se difunde para fora da sua região isoelétrica ela se torna carregada e imediatamente migra de volta para sua zona isoelétrica. Quando as proteínas terminam de migrar elas são precipitadas nas suas respectivas posições no gel e, através de um corante, podem ser visualizadas.

O gel com as várias manchas devidas às proteínas é visto na parte de baixo da figura. Uma varredura espectrofotométrica das manchas coloridas é mostrada no gráfico e um perfil do pH medido também é representado graficamente. Cada banda escura da proteína assinalada dá um pico de absorbância.

Células vivas também têm pontos isoelétricos e podem ser separadas uma da outra pela focalização isoelétrica.

Focalização isoelétrica de uma mistura de proteínas: (1) Inibidor da tripsina da soja; (2) β-lactoglobulina A; (3) β-lactoglobulina B; (4) ovotransferrina; (5) mioglobina de cavalo; (6) mioglobina de baleia; (7) citocromo *C*. [Bio-Rad Laboratories, Hercules, CA.]

Pergunte a Você Mesmo

11-D. Considere a titulação de 50,0 mL de uma solução de ácido malônico 0,050 0 M com solução de NaOH 0,100 M.
(a) Quantos mililitros de titulante são necessários para alcançar o ponto de equivalência?
(b) Calcule o pH em V_b = 0,0; 12,5; 37,5; 50,0 e 55,0 mL.
(c) Coloque os pontos provenientes de **(b)** em um gráfico e esboce a curva de titulação.

Equações Importantes

Equilíbrios de ácidos dipróticos

$$H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+ \qquad K_{a1} \equiv K_1$$
$$HA^- \rightleftharpoons A^{2-} + H^+ \qquad K_{a2} \equiv K_2$$

Equilíbrios de bases dipróticas

$$A^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HA^- + OH^- \qquad K_{b1}$$
$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^- \qquad K_{b2}$$

Relação entre K_a e K_b

Sistema monoprótico $K_aK_b = K_w$

Sistema diprótico $K_{a1}K_{b2} = K_w$
$K_{a2}K_{b1} = K_w$

Sistema triprótico $K_{a1}K_{b3} = K_w$
$K_{a2}K_{b2} = K_w$
$K_{a3}K_{b1} = K_w$

pH de H_2A (ou BH_2^{2+})

$$\underset{F-x}{H_2A} \overset{K_{a1}}{\rightleftharpoons} \underset{x}{H^+} + \underset{x}{HA^-} \qquad \frac{x^2}{F-x} = K_{a1}$$

(Este cálculo fornece $[H^+]$, $[HA^-]$ e $[H_2A]$. Você pode resolver para $[A^{2-}]$ a partir do equilíbrio de K_{a2}.)

pH de HA^- (ou BH^+ diprótica)

$$pH \approx \tfrac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$$

pH de A^{2-} (ou B diprótica)

$$\underset{F-x}{A^{2-}} + H_2O \overset{K_{b1}}{\rightleftharpoons} \underset{x}{HA^-} + \underset{x}{OH^-} \qquad \frac{x^2}{F-x} = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

(Este cálculo fornece $[OH^-]$, $[HA^-]$ e $[A^{2-}]$. Você pode encontrar $[H^+]$ a partir do equilíbrio de K_w e $[H_2A]$ a partir do equilíbrio de K_{a1}.)

Tampão diprótico

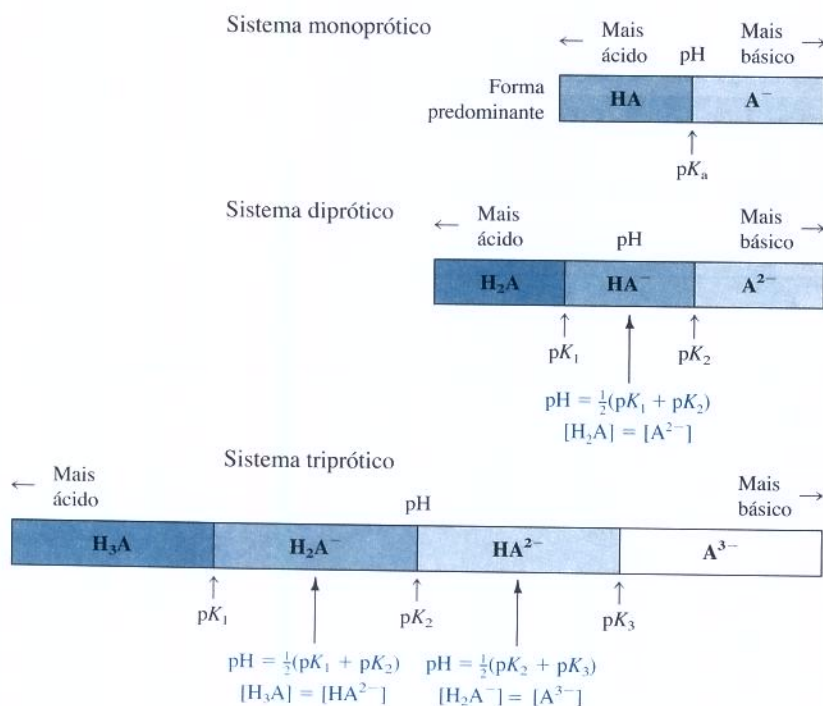
$$pH = pK_1 + \log\left(\frac{[HA^-]}{[H_2A]}\right)$$
$$pH = pK_2 + \log\left(\frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}\right)$$

Ambas as equações são sempre verdadeiras e qualquer uma pode ser utilizada, dependendo de qual conjunto de concentrações você conhece.

Titulação de H_2A com OH^-

$V_b = 0$	Encontre o pH de H_2A
$V_b = \frac{1}{2}V_{e1}$	$pH = pK_1$
$V_b = V_{e1}$	$pH \approx \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$
$V_b = \frac{3}{2}V_{e1}$	$pH = pK_2$
$V_b = V_{e2}$	Encontre o pH de A^{2-}
$V_b > V_{e2}$	Encontre o excesso de OH^-

Titulação de B diprótica com H^+

$V_a = 0$	Encontre o pH de B
$V_a = \frac{1}{2}V_{e1}$	$pH = pK_{a2}$ (para BH_2^{2+})
$V_a = V_{e1}$	$pH \approx \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$
$V_a = \frac{3}{2}V_{e1}$	$pH = pK_{a1}$ (para BH_2^{2+})
$V_a = V_{e2}$	Encontre o pH de BH_2^{2+}
$V_a > V_{e2}$	Encontre o excesso de H^+

Termos Importantes

ácido poliprótico
aminoácido
anfiprótico
focalização isoelétrica
hidrólise
zwitterion

Problemas

11-1. Defina como a química governa o pH em cada ponto de A até E na Figura 11-2.

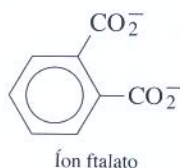
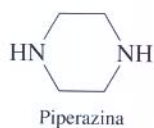
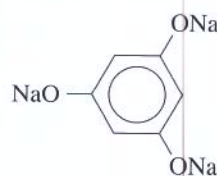
11-2. Escreva a reação de K_{a2} do ácido sulfúrico (H_2SO_4) e a reação de K_{b2} do oxalato dissódico ($Na_2C_2O_4$) e encontre seus valores numéricos.

11-3. As constantes de associação básica do fosfato são K_{b1} = 0,024, $K_{b2} = 1{,}58 \times 10^{-7}$ e $K_{b3} = 1{,}41 \times 10^{-12}$. A partir dos valores de K_b, calcule K_{a1}, K_{a2} e K_{a3} para o H_3PO_4.

11-4. Escreva a estrutura geral de um aminoácido. Por que alguns aminoácidos da Tabela 11-1 têm dois valores de pK e outros têm três?

11-5. Escreva as etapas das reações ácido-base para as espécies vistas a seguir em água. Escreva o símbolo correto (por exemplo, K_{b1}) para a constante de equilíbrio de cada reação e ache o seu valor numérico.

HN NH
Piperazina

CO_2^- CO_2^-
Íon ftalato

11-6. Escreva a reação de K_{a2} para a prolina e a reação de K_{b2} para o seguinte sal trissódico:

11-7. A partir dos valores de K_a para o ácido cítrico no Apêndice B, encontre K_{b1}, K_{b2} e K_{b3} para o citrato trissódico.

11-8. Escreva as reações químicas cujas constantes de equilíbrio são K_{b1} e K_{b2} para o aminoácido serina e encontre seus valores numéricos.

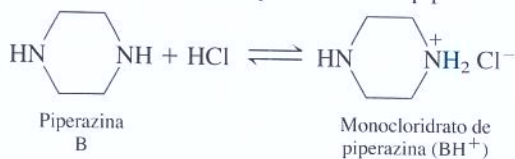
11-9. Abreviando o ácido malônico, $CH_2(CO_2H)_2$, como H_2M, encontre o pH e a concentração de H_2M, HM^- e M^{2-} em cada uma das seguintes soluções: **(a)** H_2M 0,100 M; **(b)** NaHM 0,100 M; **(c)** Na_2M 0,100 M. Para **(b)**, utilize a aproximação $[HM^-] \approx 0{,}100$ M.

11-10. O composto dibásico B forma BH^+ e BH_2^{2+} com $K_{b1} = 1{,}00 \times 10^{-5}$ e $K_{b2} = 1{,}00 \times 10^{-9}$. Determine o pH e a concentração de B, BH^+ e BH_2^{2+} em cada uma das seguintes soluções: **(a)** B 0,100 M; **(b)** BH^+ 0,100 M; **(c)** $BH_2^{2+}(Br^-)_2$. Para **(b)**, utilize a aproximação $[BH^+] \approx 0{,}100$ M.

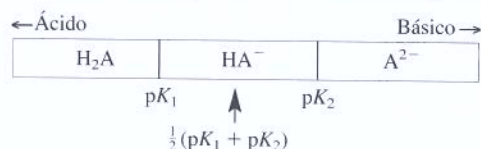
11-11. Calcule o pH de uma solução 0,300 M do composto dibásico piperazina, que será representado por B. Calcule a concentração de cada forma da piperazina (B, BH^+ e BH_2^{2+}).

11-12. O monocloridrato de piperazina é formado quando 1 mol de HCl é adicionado ao composto dibásico piperazina:

$$\text{HN}\langle\ \rangle\text{NH} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{HN}\langle\ \rangle\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2\ \text{Cl}^-$$

Piperazina B — Monocloridrato de piperazina (BH^+)

Determine o pH da solução de monocloridrato de piperazina 0,150 M e calcule a concentração de cada forma da piperazina. Assuma $[BH^+] \approx 0{,}150$ M.

11-13. Desenhe a estrutura do aminoácido glutamina e chegue à conclusão de que ele é a forma intermediária de um sistema diprótico. Encontre o pH da solução de glutamina 0,050 M.

11-14. **(a)** Cada coluna do diagrama visto a seguir mostra o intervalo de pH no qual cada espécie de um ácido diprótico é predominante. Para cada um dos três valores de pH indicados (pH = pK_1, $\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$, pK_2), defina que espécies estão presentes em concentrações iguais.

(b) Desenhe diagramas análogos para sistemas monopróticos e tripróticos. Escreva os valores de pH principais e estabeleça quais espécies estão presentes em concentrações iguais em cada pH.

11-15. O ácido HA possui $pK_a = 7{,}00$.
- **(a)** Qual é a espécie principal, HA ou A^-, em pH 6,00?
- **(b)** Qual é a espécie principal em pH 8,00?
- **(c)** Qual é o quociente $[A^-]/[HA]$ em **(i)** pH 7,00; **(ii)** em pH 6,00?

11-16. O ácido H_2A possui $pK_1 = 4{,}00$ e $pK_2 = 8{,}00$.
- **(a)** Qual é o pH em que $[H_2A] = [HA^-]$?
- **(b)** Qual é o pH em que $[HA^-] = [A^{2-}]$?
- **(c)** Qual é a espécie principal, H_2A, HA^- ou A^{2-}, em pH 2,00?
- **(d)** Qual é a espécie principal em pH 6,00?
- **(e)** Qual é a espécie principal em pH 10,00?

11-17. Desenhe um diagrama para o ácido fosfórico análogo ao do Problema 11-14, mostrando as espécies principais em função do pH. Escreva os valores numéricos de pH nos pontos principais. Estabeleça as espécies principais do ácido fosfórico e a segunda espécie mais abundante nos pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 e 13.

11-18. A base B possui $pK_b = 5{,}00$.
- **(a)** Qual é o valor do pK_a para o ácido BH^+?
- **(b)** Qual é o pH em que $[BH^+] = [B]$?
- **(c)** Qual é a espécie principal, B ou BH^+, em pH 7,00?
- **(d)** Qual é o quociente $[B]/[BH^+]$ em pH 12,00?

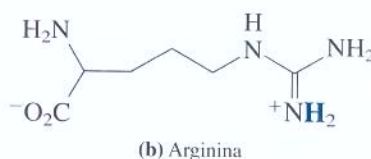
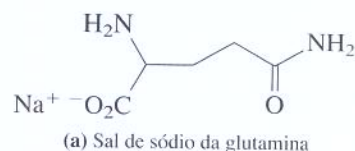
11-19. Etilenodiamina (B) é dibásica com $pK_{b1} = 4{,}07$ e $pK_{b2} = 7{,}15$.
- **(a)** Determine os dois valores de pK_a para BH_2^{2+} e desenhe um diagrama como o do Problema 11-14, mostrando a espécie majoritária em cada região de pH.
- **(b)** Qual é o pH em que $[BH^+] = [B]$?
- **(c)** Qual é o pH em que $[BH^+] = [BH_2^{2+}]$?
- **(d)** Qual é a espécie principal e qual é a segunda espécie mais abundante em pH 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11?
- **(e)** Qual é o quociente $[B]/[BH^+]$ em pH 12,00?
- **(f)** Qual é o quociente $[BH_2^{2+}]/[BH^+]$ em pH 12,00?

11-20. Desenhe as estruturas das formas predominantes do ácido glutâmico e da tirosina em pH 9,0 e pH 10,0. Qual é a segunda espécie mais abundante em cada um desses pH?

11-21. Calcule o pH de uma solução 0,10 M dos seguintes aminoácidos na forma desenhada:

H_2N, NH_2, $Na^+\ {}^-O_2C$, O

(a) Sal de sódio da glutamina

H_2N, H, N, NH_2, ${}^-O_2C$, ${}^+NH_2$

(b) Arginina

11-22. Desenhe a estrutura da forma predominante do piridoxal-5-fosfato em pH 7,00.

11-23. Encontre o pH e a concentração de cada espécie da arginina em uma solução de arginina-HCl 0,050 M.

11-24. Qual é a forma predominante do ácido cítrico em pH 5,00?

11-25. Uma alíquota de 100,0 mL de um ácido diprótico H_2A 0,100 M ($pK_1 = 4{,}00$, $pK_2 = 8{,}00$) foi titulada com solução de NaOH 1,00 M. Quais os volumes dos dois pontos de equivalência? Determine o pH nos seguintes volumes adicionados de base (V_b) e esboce um gráfico de pH contra V_b: 0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 e 22,0 mL.

11-26. O composto dibásico B ($pK_{b1} = 4{,}00$, $pK_{b2} = 8{,}00$) foi titulado com solução de HCl 1,00 M. A solução inicial de B tinha uma concentração de 0,100 M e um volume de 100,0 mL. Quais os volumes dos pontos de equivalência? Encontre o pH nos seguintes volumes de ácido adicionado (V_a) e esboce um gráfico de pH contra V_a: 0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 e 22,0 mL.

11-27. Selecione um indicador da Tabela 9-3 que seria útil para a detecção de cada ponto de equivalência mostrado na Figura 11-2 e listado a seguir. Defina a mudança de cor que você observaria em cada caso.
- **(a)** Segundo ponto de equivalência da curva inferior.
- **(b)** Primeiro ponto de equivalência da curva superior.
- **(c)** Primeiro ponto de equivalência da curva do meio.
- **(d)** Segundo ponto de equivalência da curva do meio.

11-28. Escreva as duas reações consecutivas que acontecem quando 40,0 mL de solução de piperazina 0,100 M são titulados com solução de HCl 0,100 M e encontre os volumes equivalentes. Determine o pH em V_a = 0, 20,0, 40,0, 60,0, 80,0 e 100,0 mL e esboce a curva de titulação.

11-29. Um volume de 25,0 mL de solução de ácido fosfórico 0,040 0 M foi titulado com solução de hidróxido de tetrabutilamônio 0,050 0 M. Escreva a série das reações de titulação e determine o pH nos seguintes volumes de base adicionados: V_b = 0, 10,0, 20,0, 30,0, 40,0 e 42,0 mL. Esboce a curva de titulação e faça uma previsão do formato que esta curva terá após 42,0 mL.

11-30. Escreva as reações químicas (incluindo as estruturas dos reagentes e dos produtos) que ocorrem quando o aminoácido histidina é titulado com ácido perclórico. (A histidina não possui carga líquida.) Uma solução contendo 25,0 mL de solução de histidina 0,050 0 M foi titulada com solução de $HClO_4$ 0,050 0 M. Liste os volumes equivalentes e calcule o pH em $V_a = 0$, 12,5, 25,0 e 50,0 mL.

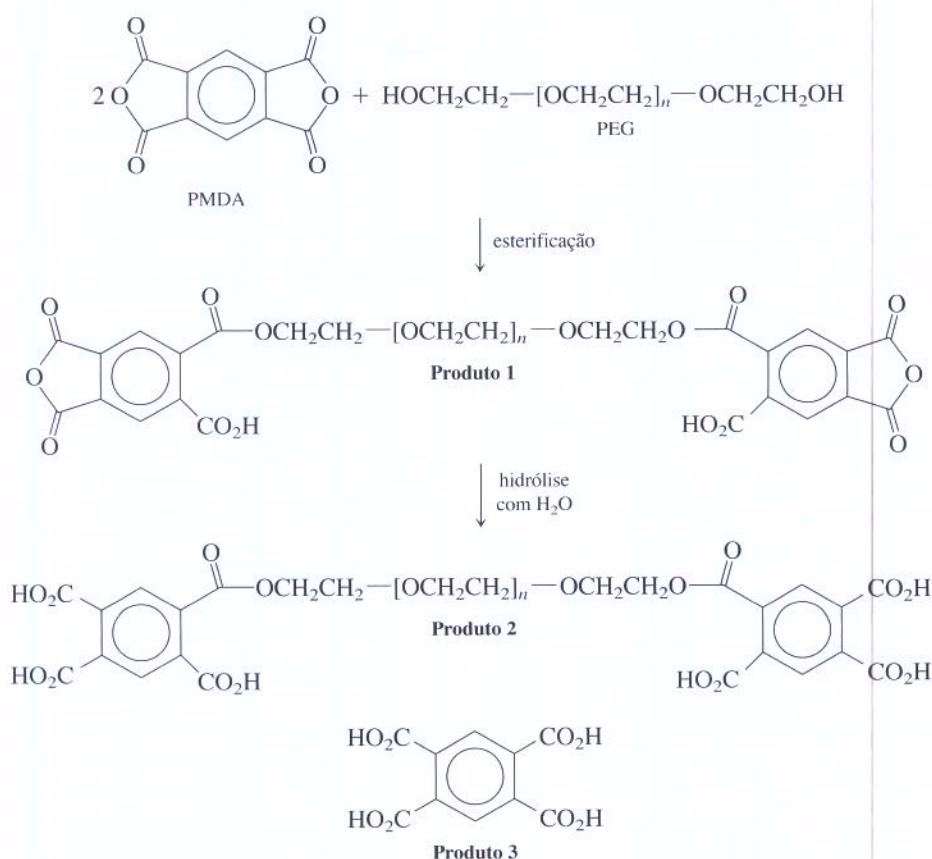
11-31. Uma solução aquosa contendo ~1 g de ácido oxobutanodioico (MF 132,07) por 100 mL foi titulada com solução de NaOH 0,094 32 M para medir a molaridade do ácido.

(a) Calcule o pH nos seguintes volumes de base adicionados: $\frac{1}{2}V_{e1}$, V_{e1}, $\frac{3}{2}V_{e1}$, V_{e2}, 1,05 V_{e1}. Esboce a curva de titulação.

(b) Que ponto de equivalência seria melhor para utilizar nesta titulação?

(c) Você tem os indicadores eritrosina, etilorange, verde de bromocresol, azul de bromotimol e amarelo de alizarina. Qual indicador você utilizará e que mudança de coloração você procura?

Como Você Faria Isso?

11-32. *Encontrando a massa molecular média de um polímero.*[5] Polietilenoglicol, abreviado PEG no esquema visto a seguir, é um polímero com o grupo repetitivo $-OCH_2CH_2-$ com terminação do grupo $-CH_2CH_2OH$ (álcool). Os álcoois reagem com o reagente PMDA, mostrado no mesmo esquema, obtendo-se o Produto 1. Após a reação estar completa a água converte o Produto 1 no Produto 2, que possui seis grupos ácidos carboxila.

Padronização do PMDA: uma solução de 10,00 mL de PMDA em um solvente orgânico seco foi tratada com água para hidrolisar gerando o Produto 3. Para titulação dos grupos ácido carboxílico no Produto 3 foram necessários 28,98 mL de solução de NaOH 0,294 4 M para alcançar o ponto final em presença de fenolftaleína.

Análise do PEG: uma quantidade de 220 mg de PEG foi tratada com 10,00 mL de solução-padrão de PMDA. Após 30 minutos para completar a reação, 30 mL de água foram adicionados para converter o PMDA não utilizado no Produto 3. A mistura de Produto 2 e 3 necessitou 24,41 mL de solução de NaOH 0,294 4 M para alcançar o ponto final na presença de fenolftaleína. Determine a massa molecular média do PEG e o número médio de grupos repetidos, n, na fórmula do PEG.

2 PMDA + $HOCH_2CH_2-[OCH_2CH_2]_n-OCH_2CH_2OH$ (PEG)

↓ esterificação

Produto 1

↓ hidrólise com H_2O

Produto 2

Produto 3

11-33. *Efeito da temperatura na acidez do ácido carbônico e na solubilidade do $CaCO_3$.*[6] O Boxe 11-1 estabelece que a vida marinha com conchas e esqueletos de $CaCO_3$ está ameaçada de extinção nas águas polares antes que aconteça o aquecimento das águas tropicais. As seguintes constantes de equilíbrio se aplicam à água do mar a 0°C e 30°C quando as concentrações são medidas em mols por kg de água do mar e à pressão em bars:

$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq) \qquad (A)$$

$$K_H = \frac{[CO_2(aq)]}{P_{CO_2}} = 10^{-1,2073} \text{ mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ em } 0°C$$
$$= 10^{-1,6048} \text{ mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ em } 30°C$$

$$CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \qquad (B)$$

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[CO_2(aq)]} = 10^{-6,1004} \text{ mol kg}^{-1} \text{ em } 0°C$$
$$= 10^{-5,8008} \text{ mol kg}^{-1} \text{ em } 30°C$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+ \qquad (C)$$

$$K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} = 10^{-9,3762} \text{ mol kg}^{-1} \text{ em } 0°C$$
$$= 10^{-8,8324} \text{ mol kg}^{-1} \text{ em } 30°C$$

$$CaCO_3(s, \textit{aragonita}) \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-} \qquad (D)$$

$$K_{ps}^{arg} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 10^{-6,1113} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2} \text{ em } 0°C$$
$$= 10^{-6,1391} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2} \text{ em } 30°C$$

$$CaCO_3(s, \textit{calcita}) \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-} \qquad (E)$$

$$K_{ps}^{cal} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 10^{-6,3652} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2} \text{ em } 0°C$$
$$= 10^{-6,3713} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2} \text{ em } 30°C$$

A primeira constante de equilíbrio é chamada de K_H para a lei de Henry, que estabelece que a solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão do gás. As unidades são dadas para lembrá-lo das unidades que você precisa utilizar.

(a) Combine as expressões para K_H, K_{a1} e K_{a2} para encontrar uma expressão para $[CO_3^{2-}]$ em termos de P_{CO_2} e $[H^+]$.

(b) A partir do resultado de **(a)**, calcule $[CO_3^{2-}]$ (mol kg^{-1}) em P_{CO_2} = 800 μbar e pH = 7,8 na temperatura de 0°C (oceano polar) e 30°C (oceano tropical). Estas são as condições que podem ser atingidas em torno do ano 2100, se continuarmos a liberar CO_2 na velocidade atual.

(c) A concentração de Ca^{2+} no oceano é de 0,010 M. Faça uma previsão se a aragonita e a calcita se dissolverão nas condições de **(b)**.

Notas e Referências

1. História de J. Gorman em *Science News*, 9 de setembro de 2000, p. 165.

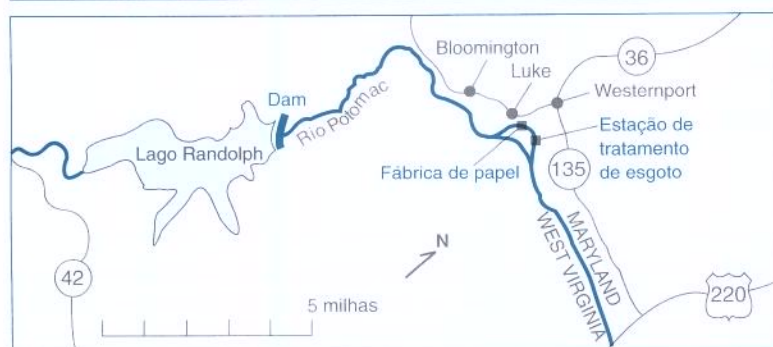
2. Global climate change research Explorer: http://www.exploratorium.com/climate/index.html.

3. P. D. Thacker, "Global Warming Other Effects on the Oceans," *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 10A.

4. R. E. Weston, Jr. "Climate Change and Its Effect on Coral Reefs," *J. Chem. Edu.* **2000**, *77*, 1574.

5. O procedimento verdadeiro é ligeiramente mais complicado do que o descrito neste problema. As instruções para um experimento estudantil baseado neste esquema de reação são dadas por K. R. Williams e U. R. Bernier, *J. Chem. Ed.* **1994**, *71*, 265.

6. W. Stumm e J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, 3ª ed. (New York: Wiley, 1996), pp. 343-348; F. J. Millero, "Thermodynamics of the Carbon Dioxide System in the Oceans," *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, 661.

Equilíbrio Químico no Meio Ambiente

Uma fábrica de papel no rio Potomac, próximo a Westernport, Maryland, EUA, neutraliza a água do rio contaminada por efluentes ácidos de minas. Acima da fábrica o rio é ácido e sem vida; abaixo da fábrica o rio passa a ter uma vida aquática expressiva [C. Dalpra, Comissão da Bacia do Rio Potomac.]

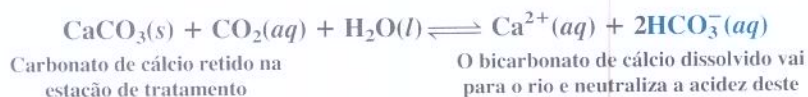
Parte do braço norte do rio Potomac corre com águas claras e cristalinas através das pitorescas montanhas na região dos Apalaches. Entretanto, não existe vida nessa água – ela é vítima de despejos ácidos provenientes de minas de carvão abandonadas. Depois que o rio passa por uma fábrica de papel e por uma estação de tratamento de esgoto e despejos industriais, perto de Westernport, Maryland, EUA, o pH da água eleva-se de um valor ácido de 4,5, que é letal para a vida, para um valor neutro de 7,2, no qual peixes e plantas se desenvolvem. Esse feliz acidente acontece quando o carbonato de cálcio envolvido na fabricação de papel sai da fábrica de papel e reage com quantidades maciças de dióxido de carbono, proveniente da respiração bacteriana na estação de tratamento de esgoto. O bicarbonato solúvel, resultante dessa reação, neutraliza a acidez da água do rio e restaura a vida rio abaixo da fábrica. Na ausência de CO_2, o $CaCO_3$ sólido seria retido na estação de tratamento e nunca chegaria ao rio.

$$CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq)$$

Carbonato de cálcio retido na estação de tratamento

O bicarbonato de cálcio dissolvido vai para o rio e neutraliza a acidez deste

$$HCO_3^-(aq) + H^+(aq) \xrightarrow{\text{neutralização}} CO_2(g)\uparrow + H_2O(l)$$

Ácido presente no rio

Essas duas reações correspondem ao que chamamos de *equilíbrios acoplados*. O consumo de bicarbonato na segunda reação força a primeira reação a formar mais produto.

CAPÍTULO 12

Um Olhar Mais Profundo no Equilíbrio Químico

Vamos agora dar uma pausa para olhar mais cuidadosamente o equilíbrio químico. Este capítulo é opcional, pois os últimos capítulos não dependem dele de maneira crítica. Entretanto, muitos professores consideram o tratamento do equilíbrio apresentado neste capítulo um componente fundamental de uma formação em química.

12-1 O Efeito da Força Iônica na Solubilidade dos Sais

Quando iodeto de chumbo(II) ligeiramente solúvel se dissolve em água pura, muitas espécies são formadas:

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & PbI_3^- \ (0{,}01\%) & & \\
 & & \updownarrow I^- & & \\
PbI_2(s) & \rightleftharpoons & PbI_2(aq) \ (0{,}8\%) & \rightleftharpoons & Pb^{2+} + 2I^- \ (81\%) \\
 & & \updownarrow & & \updownarrow H_2O \\
 & & PbI^+ + I^- \ (18\%) & & PbOH^+ + H^+ \ (0{,}3\%)
\end{array}
$$

A composição foi calculada usando-se coeficientes de atividade a partir dos seguintes equilíbrios:[1]

$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^-$ $\quad K_{ps} = 7{,}9 \times 10^{-9}$

$Pb^{2+} + I^- \rightleftharpoons PbI^+$ $\quad K \equiv \beta_1 = 1{,}0 \times 10^2$

$Pb^{2+} + 2I^- \rightleftharpoons PbI_2(aq)$ $\quad K \equiv \beta_2 = 1{,}6 \times 10^3$

$Pb^{2+} + 3I^- \rightleftharpoons PbI_3^-$ $\quad K \equiv \beta_3 = 7{,}9 \times 10^3$

$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+$ $\quad K_a = 2{,}5 \times 10^{-8}$

Aproximadamente 81% do chumbo se encontram na forma de Pb^{2+}, 18% como PbI^+, 0,8% como $PbI_2(aq)$, 0,3% como $PbOH^+$ e 0,01% como PbI_3^-. O *produto de solubilidade* é a constante de equilíbrio para a reação $PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^-$, que conta apenas parte da história.

Agora um efeito interessante ocorre quando o sal "inerte" KNO_3 é adicionado à solução saturada de PbI_2. (Por "inerte" queremos dizer que não há nenhuma reação química entre K^+ ou NO_3^- com qualquer uma das espécies do iodeto de chumbo.) Quanto mais KNO_3 é adicionado, mais a concentração total de iodeto dissolvido aumenta, como é mostrado na Figura 12-1. (Iodeto dissolvido inclui iodeto livre e iodeto ligado ao chumbo.) Em geral, a adição de qualquer sal "inerte", como o KNO_3, a um sal pouco solúvel, como o PbI_2, aumenta a solubilidade do sal pouco solúvel. Por que a solubilidade aumenta quando sais inertes são adicionados?

Figura 12-1 Efeito observado do KNO_3 sobre a solubilidade do PbI_2. [Dados de D. B. Green, G. Rechtsteiner e A. Honodel, *J. Chem. Ed.* **1996**, *73*, 789.]

A Explicação

Consideremos um determinado íon Pb^{2+} e um determinado íon I^- na solução. O íon I^- está cercado pelos cátions (K^+, Pb^{2+}) e pelos ânions (NO_3^-, I^-), presentes na solução. Contudo, para o ânion existirão em média mais cátions do que ânions perto dele, pois os cátions são atraídos pelos ânions, enquanto os ânions se repelem entre si. Essas interações criam uma região de

Um ânion está envolvido por mais cátions do que ânions. Um cátion está envolvido por mais ânions do que cátions.

carga líquida positiva em torno de um determinado ânion qualquer. Esta região é denominada **atmosfera iônica** (Figura 12-2). Os íons se difundem continuamente para dentro e para fora da atmosfera iônica. A carga líquida nessa atmosfera, promediada ao longo do tempo, é menor que a carga do ânion que se localiza no centro da atmosfera. Do mesmo modo, uma atmosfera de carga negativa envolve qualquer cátion em solução.

A atmosfera iônica *atenua* (diminui) a atração entre os íons em solução. O cátion mais sua atmosfera negativa possui uma carga positiva menor que o cátion sozinho. O ânion mais sua atmosfera iônica possui uma carga negativa menor que o ânion sozinho. A atração líquida entre o cátion, com sua atmosfera iônica, e o ânion, com sua atmosfera iônica, é menor do que a que existiria entre o cátion e o ânion na ausência das atmosferas iônicas. *Quanto maior a concentração dos íons em uma solução, maior será a carga na atmosfera iônica. Logo, cada um dos íons mais sua atmosfera contém uma carga líquida menor e existe uma atração menor entre um determinado ânion e um determinado cátion.*

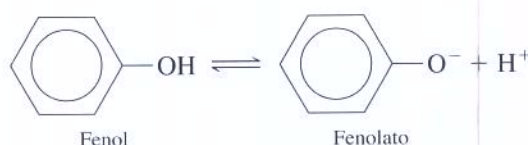
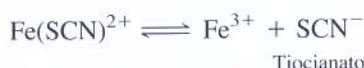
O aumento da força iônica de uma solução reduz, portanto, a atração entre os íons Pb^{2+} e I^-, comparada com a atração que existe entre eles em água destilada. O efeito é diminuir a tendência de eles se aproximarem, *aumentando*, desse modo, a solubilidade do PbI_2.

A dissociação iônica aumenta devido ao aumento da força iônica da solução.

O aumento da concentração de íons em uma solução promove a dissociação iônica. Assim, cada uma das reações vistas a seguir se desloca para a direita quando se adiciona KNO_3 (Demonstração 12-1):

$$\underset{}{Fe(SCN)^{2+}} \rightleftharpoons Fe^{3+} + \underset{\text{Tiocianato}}{SCN^-}$$

$$\underset{\text{Fenol}}{C_6H_5\text{—}OH} \rightleftharpoons \underset{\text{Fenolato}}{C_6H_5\text{—}O^-} + H^+$$

Figura 12-2 Uma atmosfera iônica, que é vista como uma nuvem esférica de carga δ+ ou δ-, envolve cada um dos íons em solução. A carga da atmosfera é menor que a carga do íon central. Quanto maior a força iônica da solução, maior será a carga em cada atmosfera iônica.

O que Entendemos por "Força Iônica"?

A **força iônica**, μ, é uma medida da concentração total de íons em solução. Quanto mais carregado for um íon maior será a sua participação no cálculo da força iônica.

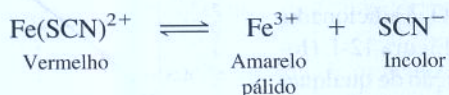
Força iônica:

$$\mu = \tfrac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \ldots) = \tfrac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2 \qquad (12\text{-}1)$$

onde c_i é a concentração das i-ésimas espécies e z_i é a sua carga. A soma se aplica a *todos* os íons em solução.

Demonstração 12-1 O Efeito da Força Iônica na Dissociação Iônica[2]

Este experimento demonstra o efeito da força iônica na dissociação do complexo vermelho de tiocianato de ferro(III):

$$\underset{\text{Vermelho}}{Fe(SCN)^{2+}} \rightleftharpoons \underset{\text{Amarelo pálido}}{Fe^{3+}} + \underset{\text{Incolor}}{SCN^-}$$

Preparamos uma solução de $FeCl_3$ 1 mM dissolvendo 0,27 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ em 1 L de água contendo três gotas de HNO_3 15 M (concentrado). O objetivo do ácido é diminuir a velocidade de precipitação do Fe^{3+}, que ocorre em poucos dias e requer a preparação de uma solução nova para essa demonstração.

Para demonstrar o efeito da força iônica na reação de dissociação misturamos 300 mL de $FeCl_3$ 1 mM com 300 mL de NH_4SCN, ou KSCN, 1,5 mM. Dividimos a solução vermelho-pálida em duas porções iguais e adicionamos 12 g de KNO_3 a uma delas para aumentar a força iônica para 0,4 M. Com a dissolução do KNO_3 o complexo vermelho $Fe(SCN)^{2+}$ se dissocia e a cor deixa de ser visível (Prancha 6, do Encarte em Cores).

A adição de uns poucos cristais de NH_4SCN, ou de KSCN, a qualquer solução direciona a reação para a formação de $Fe(SCN)^{2+}$, intensificando assim a cor vermelha. Essa reação demonstra o princípio de Le Châtelier – a adição de um produto produz mais reagente.

Exemplo **Cálculo da Força Iônica**

Calcule a força iônica de **(a)** $NaNO_3$ 0,10 M, **(b)** Na_2SO_4 0,010 M e **(c)** KBr 0,020 M mais Na_2SO_4 0,010 M.

SOLUÇÃO

(a) $\mu = \frac{1}{2}\{[Na^+]\cdot(+1)^2 + [NO_3^-]\cdot(-1)^2\}$
$= \frac{1}{2}\{(0{,}10\cdot 1) + (0{,}10\cdot 1)\} = 0{,}10$ M

(b) $\mu = \frac{1}{2}\{[Na^+]\cdot(+1)^2 + [SO_4^{2-}]\cdot(-2)^2\}$
$= \frac{1}{2}\{(0{,}020\cdot 1) + (0{,}010\cdot 4)\} = 0{,}030$ M

Observe que $[Na^+] = 0{,}020$ M porque existem dois mols de Na^+ por mol de Na_2SO_4.

(c) $\mu = \frac{1}{2}\{[K^+]\cdot(+1)^2 + [Br^-]\cdot(-1)^2 + [Na^+]\cdot(+1)^2 + [SO_4^{2-}]\cdot(-2)^2\}$
$= \frac{1}{2}\{(0{,}020\cdot 1) + (0{,}020\cdot 1) + (0{,}020\cdot 1) + (0{,}010\cdot 4)\} = 0{,}050$ M

Teste a Você Mesmo Determine a força iônica de uma solução de $Ca(ClO_4)_2$ 1,0 mM. (**Resposta:** 3,0 mM)

Eletrólito	Molaridade	Força iônica
1 : 1	M	M
2 : 1	M	3M
3 : 1	M	6M
2 : 2	M	4M

O $NaNO_3$ é conhecido como um eletrólito 1:1 porque o cátion e o ânion possuem carga igual a 1. Para os eletrólitos 1:1 a força iônica é igual à molaridade (concentração molar). Para qualquer outra estequiometria (como o eletrólito 2:1, Na_2SO_4) a força iônica é maior do que a molaridade.

Pergunte a Você Mesmo

12-A. **(a)** A partir do produto de solubilidade do PbI_2, calcule a concentração esperada de iodeto dissolvido em uma solução saturada de PbI_2. Por que seu resultado é diferente da observação experimental na Figura 12-1? Por que a concentração do PbI_2 aumenta com a elevação da concentração de KNO_3?
(b) Se o PbI_2 dissolvido produz 1,0 mM de Pb^{2+} e I^- 2,0 mM, e não há outras espécies em solução, qual seria a força iônica?

12-2 Coeficientes de Atividade

Até agora escrevemos a constante de equilíbrio para a reação $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ na forma $K = [C]^c[D]^d/[A]^a[B]^b$. Esta equação não prevê qualquer efeito da força iônica nas reações químicas. Para levar em conta a força iônica, as concentrações são substituídas pelas **atividades**:

Atividade de C:

$$\mathcal{A}_C = [C]\gamma_C \qquad (12\text{-}2)$$

Atividade de C — Concentração de C — Coeficientes de atividade de C

A atividade da espécie C é a sua concentração multiplicada pelo seu **coeficiente de atividade**. O coeficiente de atividade depende da força iônica. Se não existisse nenhum efeito da força iônica sobre a reação química o coeficiente de atividade seria 1. A forma correta da constante de equilíbrio para a reação $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ é

Não confunda os termos *atividade* e *coeficiente de atividade*.

Forma geral da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{\mathcal{A}_C^c\,\mathcal{A}_D^d}{\mathcal{A}_A^a\,\mathcal{A}_B^b} = \frac{[C]^c\gamma_C^c\,[D]^d\gamma_D^d}{[A]^a\gamma_A^a\,[B]^b\gamma_B^b} \qquad (12\text{-}3)$$

Esta é a constante de equilíbrio "real".

Para a reação $PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^-$, a constante de equilíbrio é

$$K_{ps} = \mathcal{A}_{Pb^{2+}}\mathcal{A}_{I^-}^2 = [Pb^{2+}]\gamma_{Pb^{2+}}[I^-]^2\gamma_{I^-}^2 \qquad (12\text{-}4)$$

Se as concentrações de Pb^{2+} e I^- *aumentarem* quando se adiciona um segundo sal, aumentando a força iônica, os coeficientes de atividade têm que *diminuir* com o aumento da força iônica. Reciprocamente, em força iônica baixa os coeficientes de atividade se aproximam da unidade.

Coeficientes de Atividade dos Íons

Considerações detalhadas do modelo da atmosfera iônica levam à **equação de Debye-Hückel estendida**, que relaciona os coeficientes de atividade com a força iônica:

Equação de Debye-Hückel estendida:

$$\log \gamma = \frac{-0{,}51z^2\sqrt{\mu}}{1 + (\alpha\sqrt{\mu}/305)} \quad (\text{a } 25°\text{C}) \qquad (12\text{-}5)$$

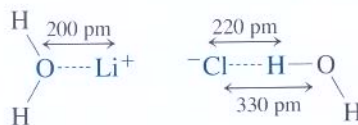
1 pm (picômetro) = 10^{-12} m

Na Equação 12-5 γ é o coeficiente de atividade de um íon de carga $\pm z$ e tamanho α (em picômetros, pm) em uma solução aquosa de força iônica μ. A Tabela 12-1 apresenta os tamanhos e os coeficientes de atividade de vários íons.

O tamanho do íon α na Tabela 12-1 é um parâmetro empírico que fornece a concordância entre os coeficientes de atividade medidos e a força iônica até $\mu \approx 0{,}1$ M. Teoricamente, α é o diâmetro do *íon hidratado* que inclui o íon e a sua camada firmemente ligada de moléculas de água. Cátions atraem o átomo de oxigênio da H_2O carregado negativamente, e ânions atraem os átomos de H carregados positivamente.

Raio iônico
Li⁺
Raio hidratado
K⁺

Figura 12-3 Como o íon Li^+ é *menor* do que o íon K^+, ele se liga mais firmemente com as moléculas de água. Portanto, o íon Li^+ tem o diâmetro hidratado *maior*.

H₂O····Li⁺ (200 pm)   ⁻Cl····H—O—H (220 pm; 330 pm)

Um íon pequeno ou muito carregado se liga com a água mais firmemente e tem um diâmetro de hidratação *maior* do que um íon grande ou menos carregado (Figura 12-3).

Os tamanhos na Tabela 12-1 não podem ser considerados literalmente. Por exemplo, o diâmetro do íon Cs^+ em cristais é de 340 pm. Por sua vez, o íon Cs^+ hidratado em solução tem que ser maior que o íon não hidratado no cristal, mas o tamanho do Cs^+ na Tabela 12-1 é de somente 250 pm. Embora os tamanhos dos íons apresentados na Tabela 12-1 sejam parâmetros empíricos, as tendências dos tamanhos são passíveis de serem compreendidas. Íons pequenos e com carga elevada ligam-se ao solvente mais firmemente e apresentam tamanhos efetivos maiores que íons grandes ou de menor carga. Por exemplo, a ordem dos tamanhos na Tabela 12-1 é $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+$, embora os raios cristalográficos sejam $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+$.

Na Tabela 12-1, íons do mesmo tamanho e de mesma carga aparecem no mesmo grupo e têm os mesmos coeficientes de atividade. Por exemplo, Ba^{2+} e succinato [$^-O_2CCH_2CH_2CO_2^-$, que aparece na tabela como $(CH_2CO_2^-)_2$] têm, cada um deles, um tamanho de 500 pm e estão listados entre os íons de carga $= \pm 2$. Em uma solução com uma força iônica de 0,001 M ambos os íons possuem um coeficiente de atividade de 0,868.

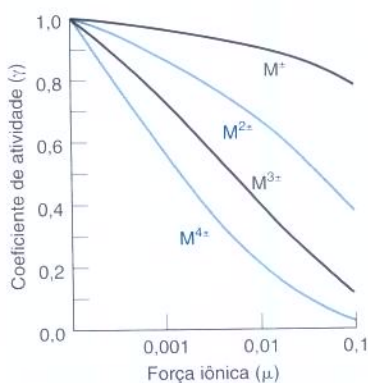



Figura 12-4 Coeficientes de atividade para íons com cargas diferentes e com um tamanho iônico (α) de 500 pm. Em força iônica igual a 0, $\gamma = 1$. Quanto maior a carga do íon, mais rapidamente γ diminui quando a força iônica aumenta. Observe que a abscissa é logarítmica.

Efeito da Força Iônica, da Carga e do Tamanho do Íon no Coeficiente de Atividade

Ao longo da faixa de forças iônicas de 0 a 0,1 M, temos que

1. Quando a força iônica aumenta, o coeficiente de atividade diminui (Figura 12-4). O coeficiente de atividade (γ) tende a um quando a força iônica (μ) se aproxima de 0.
2. Quando a carga do íon aumenta, o seu coeficiente de atividade se afasta do valor 1. As correções de atividade na Figura 12-4 são mais importantes para um íon com carga ± 3 do

Tabela 12-1 Coeficientes de atividade para soluções aquosas a 25°C

Íon	Tamanho do íon (α, pm)	Força iônica (μ, M)				
		0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
Carga = ±1						
H^+	900	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83
$(C_6H_5)_2CHCO_2^-$, $(C_3H_7)_4N^+$	800	0,966	0,931	0,912	0,85	0,82
$(O_2N)_3C_6H_2O^-$, $(C_3H_7)_3NH^+$, $CH_3OC_6H_4CO_2^-$	700	0,965	0,930	0,909	0,845	0,81
Li^+, $C_6H_5CO_2^-$, $HOC_6H_4CO_2^-$, $ClC_6H_4CO_2^-$, $C_6H_5CH_2CO_2^-$, $CH_2{=}CHCH_2CO_2^-$, $(CH_3)_2CHCH_2CO_2^-$, $(CH_3CH_2)_4N^+$, $(C_3H_7)_2NH_2^+$	600	0,965	0,929	0,907	0,835	0,80
$Cl_2CHCO_2^-$, $Cl_3CCO_2^-$, $(CH_3CH_2)_3NH^+$, $(C_3H_7)NH_3^+$	500	0,964	0,928	0,904	0,83	0,79
Na^+, $CdCl^+$, ClO_2^-, IO_3^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, HSO_3^-, $H_2AsO_4^-$, $Co(NH_3)_4(NO_2)_2^+$, $CH_3CO_2^-$, $ClCH_2CO_2^-$, $(CH_3)_4N^+$, $(CH_3CH_2)_2NH_2^+$, $H_2NCH_2CO_2^-$	450	0,964	0,928	0,902	0,82	0,775
$^+H_3NCH_2CO_2H$, $(CH_3)_3NH^+$, $CH_3CH_2NH_3^+$	400	0,964	0,927	0,901	0,815	0,77
OH^-, F^-, SCN^-, OCN^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4^-, MnO_4^-, HCO_2^-, H_2citrato$^-$, $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$	350	0,964	0,926	0,900	0,81	0,76
K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-	300	0,964	0,925	0,899	0,805	0,755
Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+, Ag^+	250	0,964	0,924	0,898	0,80	0,75
Carga = ±2						
Mg^{2+}, Be^{2+}	800	0,872	0,755	0,69	0,52	0,45
$CH_2(CH_2CH_2CO_2^-)_2$, $(CH_2CH_2CH_2CO_2^-)_2$	700	0,872	0,755	0,685	0,50	0,425
Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, $C_6H_4(CO_2^-)_2$, $H_2C(CH_2CO_2^-)_2$, $(CH_2CH_2CO_2^-)_2$	600	0,870	0,749	0,675	0,485	0,405
Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}, $S_2O_4^{2-}$, WO_4^{2-}, $H_2C(CO_2^-)_2$, $(CH_2CO_2^-)_2$, $(CHOHCO_2^-)_2$	500	0,868	0,744	0,67	0,465	0,38
Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, $Co(NH_3)_5Cl^{2+}$, $Fe(CN)_5NO^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, Hcitrato^{2-}	450	0,867	0,742	0,665	0,455	0,37
Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, SeO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}	400	0,867	0,740	0,660	0,445	0,355
Carga = ±3						
Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3-}, In^{3+}, lantanídeos[a]	900	0,738	0,54	0,445	0,245	0,18
citrato^{3-}	500	0,728	0,51	0,405	0,18	0,115
PO_4^{3-}, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Cr(NH)_6^{3+}$, $Co(NH_3)_6^{3+}$, $Co(NH_3)_5H_2O^{3+}$	400	0,725	0,505	0,395	0,16	0,095
Carga = ±4						
Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}	1100	0,588	0,35	0,255	0,10	0,065
$Fe(CN)_6^{4-}$	500	0,57	0,31	0,20	0,048	0,021

a. Lantanídeos são os elementos 57-71 na tabela periódica.

FONTE: J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1675.

que para um íon com carga ± 1. Observe que os coeficientes de atividade na Tabela 12-1 dependem da magnitude da carga, mas não do seu sinal.

3. Quanto menor o tamanho do íon (α), mais importantes se tornam os efeitos da atividade.

Exemplo **Utilização da Tabela 12-1**

Calcule o coeficiente de atividade do Mg^{2+} numa solução de $Mg(NO_3)_2$ 3,3 mM.

SOLUÇÃO A força iônica é

$$\mu = \tfrac{1}{2}\{[Mg^{2+}] \cdot 2^2 + [NO_3^-] \cdot (-1)^2\}$$
$$= \tfrac{1}{2}\{(0{,}003\ 3) \cdot 4 + (0{,}006\ 6) \cdot 1\} = 0{,}010 \text{ M}$$

Na Tabela 12-1 o Mg^{2+} está listado no grupo dos íons que têm carga ± 2 e que possuem um tamanho de 800 pm. Assim, $\gamma = 0{,}69$ quando $\mu = 0{,}010$ M.

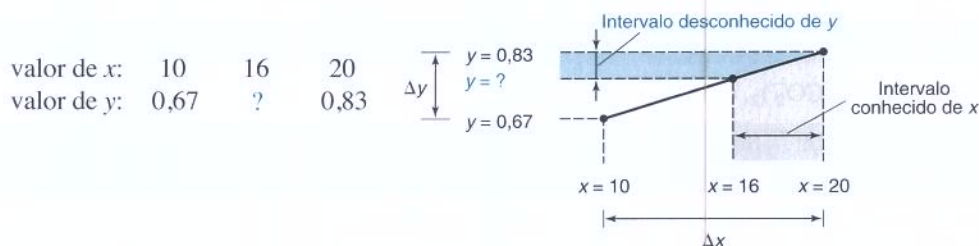
Teste a Você Mesmo Determine o coeficiente de atividade do SO_4^{2-} em $MgSO_4$ 1,25 mM. (**Resposta:** $\mu = 0{,}005$ M, $\gamma = 0{,}740$)

Como Interpolar

Interpolação é a estimativa de um número que fica *entre* dois valores presentes em uma tabela. Chama-se *extrapolação* a estimativa de um número que fica *além* dos valores apresentados em uma tabela.

Quando precisamos determinar um coeficiente de atividade para uma força iônica que está entre os valores da Tabela 12-1 podemos usar a Equação 12-5. Entretanto, na ausência de uma planilha eletrônica normalmente é mais fácil *interpolar* do que usar a Equação 12-5. Numa *interpolação linear* supomos que os valores entre dois dados da tabela se localizam sobre uma reta. Por exemplo, vamos considerar uma tabela onde $y = 0{,}67$ quando $x = 10$ e $y = 0{,}83$ quando $x = 20$. Qual é o valor de y quando $x = 16$?

valor de x:	10	16	20
valor de y:	0,67	?	0,83

Intervalo desconhecido de y
$y = 0{,}83$
Δy
$y = ?$
$y = 0{,}67$
Intervalo conhecido de x
$x = 10$ $x = 16$ $x = 20$
Δx

Para interpolarmos um valor de y, podemos estabelecer uma proporção:

Este cálculo equivale a dizer:

"Como 16 é 60% da distância de 10 a 20, então o valor de y será 60% da distância de 0,67 a 0,83".

Interpolação:
$$\frac{\text{intervalo desconhecido de } y}{\Delta y} = \frac{\text{intervalo conhecido de } x}{\Delta x} \qquad (12\text{-}6)$$

$$\frac{0{,}83 - y}{0{,}83 - 0{,}67} = \frac{20 - 16}{20 - 10}$$
$$\Rightarrow y = 0{,}76_6$$

Para $x = 16$, nossa estimativa de y é $0{,}76_6$.

Exemplo **Interpolação de Coeficientes de Atividade**

Calcule o coeficiente de atividade do H^+ quando $\mu = 0{,}025$ M.

SOLUÇÃO O H^+ está na primeira linha da Tabela 12-1.

	$\mu = 0{,}01$	0,025	0,05
H^+:	$\gamma = 0{,}914$	?	0,86

A interpolação linear é construída da seguinte forma:

$$\frac{\text{intervalo desconhecido de } \gamma}{\Delta\gamma} = \frac{\text{intervalo conhecido de } \mu}{\Delta\mu}$$

$$\frac{0{,}86 - \gamma}{0{,}86 - 0{,}914} = \frac{0{,}05 - 0{,}025}{0{,}05 - 0{,}01}$$

$$\Rightarrow \gamma = 0{,}89_4$$

Outra Solução Um cálculo mais exato e um pouco mais tedioso utiliza a Equação 12-5 com o tamanho α = 900 pm listado para o H^+ na Tabela 12-1:

$$\log \gamma_{H^+} = \frac{(-0{,}51)(1^2)\sqrt{0{,}025}}{1 + (900\sqrt{0{,}025}/305)} = -0{,}054_{98}$$

$$\gamma_{H^+} = 10^{-0{,}054_{98}} = 0{,}88_1$$

A diferença entre este valor calculado e o valor interpolado é menos do que 2%. A Equação 12-5 é fácil de ser utilizada em uma planilha eletrônica.

Teste a Você Mesmo Determine o coeficiente de atividade do Hg^{2+}, quando μ = 0,06 M, por interpolação e com a Equação 12-5. (**Resposta:** 0,448, 0,440)

Coeficientes de Atividade de Compostos Não Iônicos

Moléculas neutras, como o benzeno e o ácido acético, não possuem atmosfera iônica, pois não possuem carga. Como uma boa aproximação, os seus coeficientes de atividade são considerados unitários para uma força iônica menor do que 0,1 M. Neste livro admitimos $\gamma = 1$ para todas as moléculas neutras. Ou seja, *a atividade de uma molécula neutra será considerada igual à sua concentração.*

Para espécies neutras, $\mathcal{A}_C \approx [C]$.

Para gases como o H_2 a atividade é dada por

$$\mathcal{A}_{H_2} = P_{H_2}\gamma_{H_2}$$

onde P_{H_2} é a pressão em bar. A atividade de um gás é chamada de *fugacidade*, e o coeficiente de atividade é chamado de *coeficiente de fugacidade*. O desvio do comportamento de um gás em relação à lei do gás ideal resulta no afastamento do coeficiente de fugacidade de 1. Para a maioria dos gases em 1 bar, ou abaixo desta pressão, $\gamma \approx 1$. Portanto, para todos os gases *consideramos* $\mathcal{A} = P$ *(bar).*

Para os gases, $\mathcal{A} \approx P$ (bar).

Forças Iônicas Elevadas

A Equação 12-5, da lei de Debye-Hückel estendida, prediz que o coeficiente de atividade, γ, diminuirá quando a força iônica, μ, aumentar. Entretanto, acima de uma força iônica de aproximadamente 1 M os coeficientes de atividade da maioria dos íons *aumentam*, como pode ser visto para o H^+ em soluções de $NaClO_4$ na Figura 12-5. Não devemos nos surpreender pelo fato de os coeficientes de atividade em soluções concentradas não serem os mesmos de uma solução diluída. O "solvente" não é mais apenas H_2O, mas sim uma mistura de H_2O e $NaClO_4$. Daqui em diante limitaremos nossa atenção a soluções aquosas diluídas, para as quais a Equação 12-5 é válida.

Em alta força iônica γ aumenta com o aumento de μ.

Figura 12-5 Coeficiente de atividade do H^+ em soluções contendo $HClO_4$ 0,010 0 M e quantidades variáveis de $NaClO_4$. [Dados extraídos de L. Pezza, M. Molina, M. de Moraes, C. B. Melios e J. O. Tognolli, *Talanta* **1996,** *43*, 1689.]

Exemplo **Uma Melhor Estimativa da Solubilidade do PbI_2**

A partir somente do produto de solubilidade você calculou no Pergunte a Você Mesmo 12-A que a concentração do iodo dissolvido em uma solução saturada de PbI_2 é 2,5 mM.

$$PbI_2(s) \overset{K_{ps}}{\rightleftharpoons} \underset{x}{Pb^{2+}} + \underset{2x}{2I^-}$$

$$x(2x)^2 = K_{ps} = 7{,}9 \times 10^{-9} \Rightarrow x = [Pb^{2+}] = 1{,}2_5 \times 10^{-3}\ M$$

$$2x = [I^-] = 2{,}5_0 \times 10^{-3}\ M$$

A concentração observada de iodo dissolvido na ausência de KNO_3 na Figura 12-1 é 3,8 mM, que é 50% maior do que a concentração prevista de I^- de 2,5 mM. Os íons Pb^{2+} e I^- aumentam a força iônica da solução e, portanto, aumentam a solubilidade do PbI_2. Use os coeficientes de atividade para calcular a solubilidade maior.

SOLUÇÃO A força iônica da solução é

$$\mu = \tfrac{1}{2}\{[Pb^{2+}] \cdot (+2)^2 + [I^-] \cdot (-1)^2\}$$
$$= \tfrac{1}{2}\{(0{,}001\ 2_5 \cdot 4) + (0{,}002\ 5_0 \cdot 1)\} = 0{,}003\ 7_5\ M$$

Quando $\mu = 0{,}0037_5$ M, a interpolação da Tabela 8-1 nos diz que os coeficientes de atividade são $\gamma_{Pb^{2+}} = 0{,}781$ e $\gamma_{I^-} = 0{,}937$. Uma estimativa melhor da solubilidade do PbI_2 é obtida usando-se esses coeficientes de atividade no produto de solubilidade:

Aproximações sucessivas: Usamos uma aproximação para encontrar uma aproximação melhor. Repetimos o processo até que as duas últimas aproximações sucessivas estejam suficientemente próximas.

$$K_{ps} = [Pb^{2+}]\gamma_{Pb^{2+}}[I^-]^2\gamma_{I^-}^2 = (x_2)(0{,}781)(2x_2)^2(0{,}937)^2$$
$$\Rightarrow x_2 = [Pb^{2+}] = 1{,}4_2\ \text{mM} \quad \text{e} \quad [I^-] = 2x_2 = 2{,}8_4\ \text{mM}$$

Escrevemos um subscrito 2 em x_2 para indicar que ele é a nossa segunda aproximação. As novas concentrações de Pb^{2+} e I^- fornecem uma nova estimativa da força iônica, μ = 0,004 2_6 M, que dá novos coeficientes de atividade: $\gamma_{Pb^{2+}} = 0{,}765$ e $\gamma_{I^-} = 0{,}932$. Repetindo o cálculo da solubilidade obtemos

$$K_{ps} = [Pb^{2+}]\gamma_{Pb^{2+}}[I^-]^2\gamma_{I^-}^2 = (x_3)(0{,}765)(2x_3)^2(0{,}932)^2$$
$$\Rightarrow x_3 = [Pb^{2+}] = 1{,}4_4\ \text{mM} \quad \text{e} \quad [I^-] = 2x_3 = 2{,}8_8\ \text{mM}$$

Esta terceira estimativa é apenas ligeiramente diferente da segunda estimativa. Usando coeficientes de atividade calculamos $[I^-]$ = 2,9 mM em vez de 2,5 mM, que foi calculada sem coeficientes de atividade. A diferença restante entre 2,9 mM e a solubilidade observada de 3,8 mM se deve a que não levamos em conta as outras espécies (PbI^+ e $PbI_2(aq)$) presentes na solução.

Teste a Você Mesmo Esta não é uma questão curta. Use o procedimento deste exemplo para calcular a solubilidade do LiF (K_{ps} = 0,0017) em água. (**Resposta:** primeira iteração: 0,041 M; segunda iteração: 0,049 M; terceira iteração: 0,050 M)

A Definição Real de pH

O pH medido por um eletrodo não é o negativo do logaritmo da *concentração* do íon hidrogênio. O que realmente medimos com o eletrodo de pH é o negativo do logaritmo da *atividade* do íon hidrogênio:

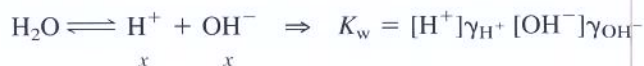
Um eletrodo de pH mede $-\log \mathcal{A}_{H^+}$.

Definição real do pH: $$pH = -\log \mathcal{A}_{H^+} = -\log([H^+]\gamma_{H^+}) \quad (12\text{-}7)$$

Exemplo **Efeito da Presença de Sal sobre a Dissociação da Água**

Considere o equilíbrio $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$, para o qual $K_W = \mathcal{A}_{H^+}\mathcal{A}_{OH^-} = [H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-}$. Qual é o pH da água pura e da solução de NaCl 0,1 M?

SOLUÇÃO Na água pura a força iônica é tão pequena que os coeficientes de atividade são próximos de 1. Fazendo $\gamma_{H^+} = \gamma_{OH^-} = 1$, a constante de equilíbrio dá

$$\underset{}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{x}{OH^-} \quad \Rightarrow \quad K_w = [H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-}$$

$$1{,}0 \times 10^{-14} = (x)(1)(x)(1) \quad \Rightarrow \quad x = 1{,}0 \times 10^{-7}\ M$$
$$pH = -\log([H^+]\gamma_{H^+}) = -\log([1{,}0 \times 10^{-7}](1)) = 7{,}00$$

Não é nenhuma surpresa que o pH da água pura seja 7,00.

A força iônica de uma solução de NaCl 0,1 M é 0,1 M e os coeficientes de atividade na Tabela 12-1 são $\gamma_{H^+} = 0{,}83$ e $\gamma_{OH^-} = 0{,}76$. Substituindo esses valores na expressão da constante de equilíbrio, obtemos

$$K_w = [H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-}$$
$$1{,}0 \times 10^{-14} = (x)(0{,}83)(x)(0{,}76) \quad \Rightarrow \quad x = 1{,}2_6 \times 10^{-7}\ M$$

As concentrações de H^+ e OH^- aumentam de 26% quando NaCl 0,1 M é adicionado à água. Este resultado é consistente com a noção de que sais inertes aumentam a dissociação iônica. Entretanto, o pH não muda muito:

$$pH = -\log([H^+]\gamma_{H^+}) = -\log([1{,}2_6 \times 10^{-7}](0{,}83)) = 6{,}98$$

Teste a Você Mesmo Determine $[H^+]$ e o pH de uma solução de $LiNO_3$ 0,05 M. (**Resposta:** $1{,}2_0 \times 10^{-7}$ M, 6,99)

Pergunte a Você Mesmo

12-B. **(a)** Usando coeficientes de atividade, calcule a solubilidade do $HgBr_2$ em água. Por solubilidade queremos dizer a concentração de Hg^{2+} dissolvido. A solubilidade é tão pequena que a força iônica é de aproximadamente 0, e os coeficientes de atividade são de aproximadamente 1.
(b) Considerando somente o equilíbrio $HgBr_2(s) \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2Br^-$ e incluindo coeficientes de atividade, calcule a solubilidade do $HgBr_2$ em NaBr 0,050 M. A força iônica é quase inteiramente devida ao NaBr 0,050 M.
(c) Se o equilíbrio $HgBr_2(s) + Br^- \rightleftharpoons HgBr_3^-$ também ocorre, a solubilidade do $HgBr_2$ será maior ou menor do que aquela calculada em **(b)**?

12-3 Balanços de Carga e de Massa

Problemas difíceis de equilíbrio podem ser resolvidos escrevendo-se todos os equilíbrios químicos relevantes mais duas outras equações: os balanços de carga e de massa. Vamos estudar agora essas duas condições.

Balanço de Carga

O **balanço de carga** é uma formulação algébrica da eletroneutralidade: *a soma das cargas positivas na solução é igual à soma das cargas negativas na solução.*

As soluções têm sempre carga total zero.

Vamos admitir que uma solução contenha as seguintes espécies iônicas: H^+, OH^-, K^+, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}. O balanço de carga é:

$$\underbrace{[H^+] + [K^+]}_{\text{Carga positiva total}} = \underbrace{[OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}]}_{\text{Carga negativa total}} \quad (12\text{-}8)$$

Esse balanço expressa que a carga total devida ao H^+ e ao K^+ é igual, em módulo, à carga de todos os ânions presentes no lado direito da equação. *O coeficiente na frente de cada uma das espécies é igual ao módulo da carga do íon.* Um mol de, por exemplo, PO_4^{3-} contribui com três mols de carga negativa. Se $[PO_4^{3-}] = 0{,}01$ M, então a carga negativa correspondente é $3[PO_4^{3-}] = 3(0{,}01) = 0{,}03$ M.

O coeficiente de cada termo no balanço de carga é igual ao módulo da carga do íon correspondente. O coeficiente do $[HPO_4^{2-}]$ na Equação 12-8 é 2 porque o módulo da carga do íon é 2. O coeficiente do $[PO_4^{3-}]$ é 3 porque o módulo da carga do íon é 3.

A princípio podemos pensar que a Equação 12-8 não está balanceada. "O lado direito da equação tem muito mais carga que o lado esquerdo!" poderíamos pensar. Entretanto, estaríamos errados.

Por exemplo, considere uma solução que foi preparada pesando-se 0,025 0 mol de KH_2PO_4 mais 0,030 0 mol de KOH e diluindo-se a 1 L. As concentrações das espécies no equilíbrio são

$$[H^+] = 5{,}1 \times 10^{-12}\ M \qquad [H_2PO_4^-] = 1{,}3 \times 10^{-6}\ M$$
$$[K^+] = 0{,}055\,0\ M \qquad [HPO_4^{2-}] = 0{,}022\,0\ M$$
$$[OH^-] = 0{,}002\,0\ M \qquad [PO_4^{3-}] = 0{,}003\,0\ M$$

As cargas estão balanceadas? Sim, realmente. Substituindo na Equação 12-8, temos

$$[H^+] + [K^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}]$$
$$5{,}1 \times 10^{-12} + 0{,}055\,0 = 0{,}002\,0 + 1{,}3 \times 10^{-6} + 2(0{,}022\,0) + 3(0{,}003\,0)$$
$$0{,}055\,0 = 0{,}055\,0$$

A carga positiva total é 0,055 0 M, e a carga negativa total também é 0,055 0 M (Figura 12-6). As cargas têm que estar balanceadas em qualquer solução. Caso contrário um béquer com excesso de carga positiva deslizaria, cruzando a bancada do laboratório, até se chocar com um outro béquer que tivesse excesso de carga negativa.

A forma geral do balanço de carga para qualquer solução é

Σ[cargas positivas] = Σ[cargas negativas]

Balanço de carga: $$n_1[C_1] + n_2[C_2] + \cdots = m_1[A_1] + m_2[A_2] + \cdots \quad (12\text{-}9)$$

onde [C] é a concentração de um cátion, *n* é a carga do cátion, [A] é a concentração de um ânion e *m* é o módulo da carga do ânion.

Os coeficientes de atividade não aparecem no balanço de carga. A contribuição de carga do H^+ 0,1 M é exatamente 0,1 M. Pense sobre isso.

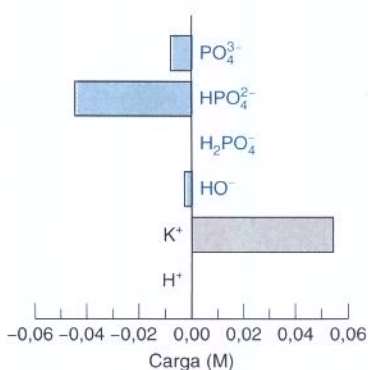



Figura 12-6 Contribuição de carga por íon em 1,00 L de solução contendo 0,025 0 mol de KH_2PO_4 mais 0,030 0 mol de KOH. A carga positiva total é igual à carga negativa total.

Exemplo Escrevendo um Balanço de Carga

Escreva o balanço de carga para uma solução de iodeto de chumbo(II) contendo as espécies Pb^{2+}, I^-, PbI^+, $PbI_2(aq)$, PbI_3^-, $PbOH^+$, H_2O, H^+ e OH^-.

SOLUÇÃO As espécies $PbI_2(aq)$ e H_2O não contribuem com carga, assim o balanço de carga é

$$2[Pb^{2+}] + [PbI^+] + [PbOH^+] + [H^+] = [I^-] + [PbI_3^-] + [OH^-]$$

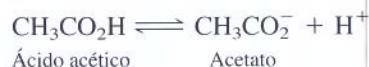
Teste a Você Mesmo Escreva o balanço de carga para o H_2SO_4 em água. (**Resposta:** $[H^+] = 2[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [OH^-]$)

Balanço de Massa

O balanço de massa é uma consequência da lei da conservação da massa. Na realidade ele se refere à conservação dos átomos, e não da massa destes.

O **balanço de massa**, também chamado de *balanço material*, é uma consequência da lei da conservação da massa. O balanço de massa estabelece que *a quantidade de todas as espécies em uma solução que contêm um determinado átomo (ou um determinado grupo de átomos) deve ser igual à quantidade desse átomo (ou grupo) que foi transferida para solução.* Vamos dar uma olhada em alguns exemplos.

Admita que uma solução é preparada pela dissolução de 0,050 mol de ácido acético em água, diluindo-se até um volume final de 1,00 L. O ácido acético se dissocia parcialmente em acetato:

$$\underset{\text{Ácido acético}}{CH_3CO_2H} \rightleftharpoons \underset{\text{Acetato}}{CH_3CO_2^-} + H^+$$

O balanço de massa estabelece que a quantidade de ácido dissociado e não dissociado, na solução, tem que ser igual à quantidade de ácido acético que foi transferida para a solução.

Em um balanço de massa não aparecem coeficientes de atividade. A concentração de cada espécie presente leva em conta exatamente o número de átomos correspondentes a esta espécie.

Balanço de massa para o ácido acético em água: $$\underset{\text{O que foi transferido para a solução}}{0{,}050\text{ M}} = \underset{\text{Composto não dissociado}}{[CH_3CO_2H]} + \underset{\text{Composto dissociado}}{[CH_3CO_2^-]}$$

Quando um composto se dissocia de várias maneiras o balanço de massa deverá incluir todos os produtos formados. O ácido fosfórico (H_3PO_4), por exemplo, dissocia-se em $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}. O balanço de massa para uma solução preparada pela dissolução de 0,025 0 mol de H_3PO_4 em 1,00 L é

$$0{,}025\,0\text{ M} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

Vamos considerar agora uma solução de K_2HPO_4 em água. A concentração é desconhecida, porque não se sabe quanto K_2HPO_4 foi dissolvido. Entretanto, podemos dizer que para

cada mol de fósforo na solução existem dois mols de K^+. O fósforo está nas seguintes formas: H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}. Portanto, o balanço de massa é

$$[K^+] = \underbrace{2\{[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]\}}_{2 \times \text{Concentração total de átomos de fósforo}}$$

A concentração de K é o dobro da concentração total de P. Pense a respeito de que lado da equação deve estar o 2.

Agora consideramos uma solução preparada dissolvendo-se PbI_2 em água para dar Pb^{2+}, I^-, PbI^+, $PbI_2(aq)$, PbI_3^-, $PbOH^+$, H_2O, H^+ e OH^-. A fonte de todas as espécies envolvendo Pb e I é o PbI_2, de modo que devem existir dois átomos de I para cada átomo de Pb na solução. O balanço de massa é, portanto,

$$\underbrace{2\{[Pb^{2+}] + [PbI^+] + [PbOH^+] + [PbI_2(aq)] + [PbI_3^-]\}}_{2 \times \text{Concentração total de átomos de Pb}}$$

$$= \underbrace{[I^-] + [PbI^+] + 2[PbI_2(aq)] + 3[PbI_3^-]}_{\text{Concentração total de átomos de I}} \qquad (12\text{-}10)$$

Não se sabe quanto PbI_2 foi dissolvido, mas sabemos que devem existir dois átomos de I para cada átomo de Pb na solução.

No lado direito da Equação 12-10 existe um 2 em frente do $[PbI_2(aq)]$ porque cada mol de $PbI_2(aq)$ contém dois mols de átomos de I. Existe um 3 em frente do $[PbI_3^-]$, pois cada mol de PbI_3^- contém três mols de átomos de I.

Pergunte a Você Mesmo

12-C. Considere uma solução tampão preparada pela mistura de 5,00 mmol de $Na_2C_2O_4$ (oxalato de sódio) com 2,50 mmol de HCl em 0,100 L.
(a) Escreva todas as espécies na solução. O oxalato pode aceitar um ou dois prótons.
(b) Qual é o balanço de carga para a solução?
(c) Escreva balanços de massa separados para o Na^+, oxalato e Cl^-.
(d) Decida que espécies são desprezíveis e simplifique as expressões em **(b)** e em **(c)**.

12-4 Tratamento Sistemático do Equilíbrio

A partir do que vimos sobre os balanços de carga e de massa, estamos prontos para estudar o tratamento sistemático do equilíbrio. O procedimento geral segue as seguintes etapas:

Etapa 1. Escrevemos todas as *reações apropriadas*.
Etapa 2. Escrevemos a equação de *balanço de carga*. Há somente uma.
Etapa 3. Escrevemos as equações de *balanço de massa*. Pode haver mais de uma.
Etapa 4. Escrevemos a *constante de equilíbrio* para cada reação química. Essa etapa é a única em que entram os coeficientes de atividade.
Etapa 5. *Contamos as equações e as incógnitas*. Devem existir tantas equações quantas forem as incógnitas (espécies químicas). Caso isso não ocorra temos que procurar mais reações ou fixar algumas concentrações em valores conhecidos.
Etapa 6. Seja qual for o método utilizado, *resolvemos* o conjunto de equações para todas as incógnitas.

Coeficientes de atividade entram *somente* na etapa 4.

As etapas 1 e 6 constituem os pontos cruciais do problema. Supor quais os equilíbrios químicos que existem em uma dada solução requer um alto grau de intuição química. Neste livro geralmente você terá ajuda na etapa 1. A menos que se saiba todos os equilíbrios relevantes não é possível calcular corretamente a composição da solução. Como não conhecemos todas as reações químicas, intuitivamente simplificamos muitos problemas de equilíbrio.

A etapa 6 é provavelmente o maior desafio. Como existem *n* equações envolvendo *n* incógnitas sempre é possível resolver o problema, pelo menos a princípio. Nos casos mais simples a resolução pode ser feita manualmente de modo direto; mas para a maioria dos problemas fazem-se aproximações ou utiliza-se uma planilha eletrônica.

Um Exemplo Simples: O pH de uma Solução de KOH 10^{-8} M

Aqui está uma pergunta capciosa: qual é o pH de uma solução de KOH $1,0 \times 10^{-8}$ M? Sua primeira resposta poderia ser $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-8}$ M, de modo que $[H^+] = 1,0 \times 10^{-6}$ M e, portanto, o pH seria 6,00. Entretanto, a adição de uma base a uma solução neutra não pode fazer com que ela se torne ácida. Assim, vamos ver como o tratamento sistemático do equilíbrio é utilizado neste caso.

Etapa 1. *Reações apropriadas:* a única possibilidade é $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$, que existe em todas as soluções aquosas.

Etapa 2. *Balanço de carga:* os íons são K^+, H^+ e OH^-, de modo que $[K^+] + [H^+] = [OH^-]$.

Etapa 3. *Balanço de massa:* podemos estar tentados a escrever $[K^+] = [OH^-]$, mas isto é falso, pois tanto KOH como H_2O propiciam íons OH^-. Pra cada mol de K^+ um mol de OH^- é introduzido na solução. Sabe-se também que para cada mol de H^+ proveniente do H_2O um mol de OH^- é introduzido. Portanto, um balanço de massa é $[OH^-] = [K^+] + [H^+]$, que é igual ao balanço de carga neste exemplo simples. Um segundo balanço de massa é $[K^+] = 1,0 \times 10^{-8}$ M.

Etapa 4. *Constantes de equilíbrio:* a única constante de equilíbrio existente é $K_w = [H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-}$.

Se existem menos equações do que incógnitas procuramos por outro balanço de massa ou um outro equilíbrio químico que tenha passado despercebido.

Etapa 5. *Contagem das equações e das incógnitas:* neste momento devemos ter tantas equações quantas incógnitas (espécies químicas). Existem três incógnitas, $[K^+]$, $[H^+]$ e $[OH^-]$, e três equações:

Balanço de carga:	$[K^+] + [H^+] = [OH^-]$
Balanço de massa:	$[K^+] = 1,0 \times 10^{-8}$ M
Constante de equilíbrio:	$K_w = [H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-}$

Etapa 6. *Resolução:* a força iônica tem que ser muito pequena nesta solução (~10^{-7} M), de modo que é razoável considerar os coeficientes de atividade como iguais a 1,00. Portanto, a expressão da constante de equilíbrio se simplifica, podendo ser escrita simplesmente como $K_w = [H^+][OH^-]$. Substituindo $[K^+] = 1,0 \times 10^{-8}$ M e $[OH^-] = K_w/[H^+]$ no balanço de carga, temos

$$[1,0 \times 10^{-8}] + [H^+] = K_w/[H^+]$$

Multiplicando ambos os lados por $[H^+]$ obtemos uma equação quadrática

$$[1,0 \times 10^{-8}][H^+] + [H^+]^2 = K_w$$
$$[H^+]^2 + [1,0 \times 10^{-8}][H^+] - K_w = 0$$

cujas duas soluções são $[H^+] = 9,6 \times 10^{-8}$ e $-1,1 \times 10^{-7}$ M. Desprezando a solução negativa (uma vez que a concentração não pode ser negativa), temos

$$pH = -\log([H^+]\gamma_{H^+}) = -\log([9,6 \times 10^{-8}](1,00)) = 7,02$$

Não deve ser muito surpreendente que o pH seja próximo de 7 e pouquíssimo básico.

Equilíbrios Acoplados: Solubilidade do CaF_2

No início deste capítulo vimos um exemplo de *equilíbrio acoplado* em que o carbonato de cálcio se dissolve e o bicarbonato resultante reage com o H^+. A segunda reação direciona a reação direta na primeira reação.

Agora, vamos ver um caso semelhante em que o CaF_2 se dissolve em água:

$$CaF_2(s) \xrightleftharpoons{K_{ps} = 3,9 \times 10^{-11}} Ca^{2+} + 2F^- \quad (12\text{-}11)$$

O íon fluoreto pode então reagir com a água para dar HF(*aq*):

$$F^- + H_2O \xrightleftharpoons{K_b = 1,5 \times 10^{-11}} HF + OH^- \quad (12\text{-}12)$$

(a)

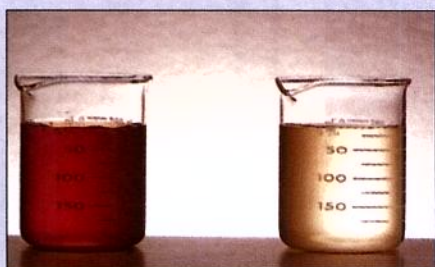
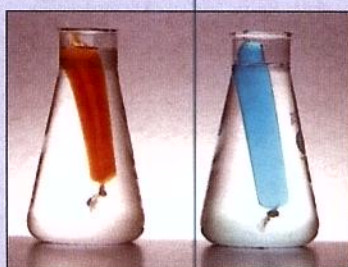
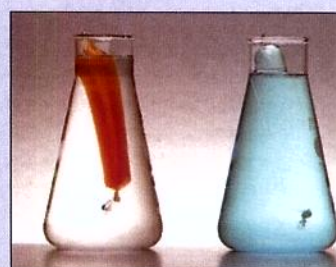
(b)

(c)

PRANCHA COLORIDA 1
Titulação de Fajans de Cl^- com $AgNO_3$ Usando Diclorofluoresceína (Demonstração 6-1) (*a*) Indicador antes do início da titulação. (*b*) Precipitado de AgCl antes do ponto final. (*c*) Indicador adsorvido sobre o precipitado após o ponto final.

(a)

(b)

(c)

PRANCHA COLORIDA 2 Coloides e Diálise (Demonstração 7-1) (*a*) Fe(III) coloidal (esquerda) e Fe(III) aquoso normal (direita). (*b*) Bolsas de diálise contendo Fe(III) coloidal (esquerda) e uma solução de Cu(II) (direita) imediatamente após a colocação em erlenmeyers com água. (*c*) Após 24 h de diálise, o Cu(II) se difundiu para fora e está disperso uniformemente entre a bolsa e o erlenmeyer, mas o Fe(III) coloidal permaneceu dentro da bolsa.

(a)

(b)

(c)

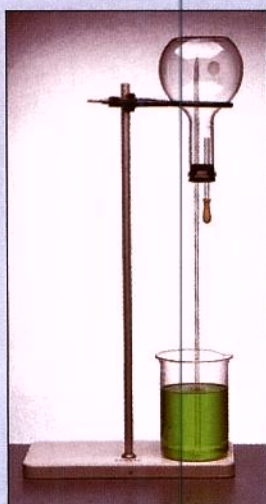
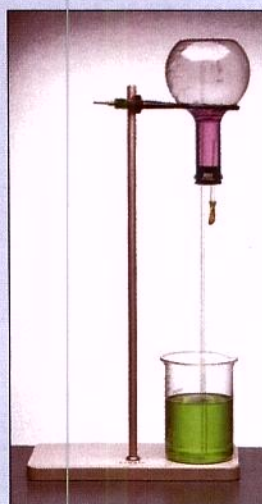
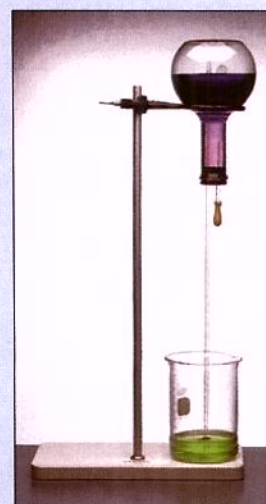
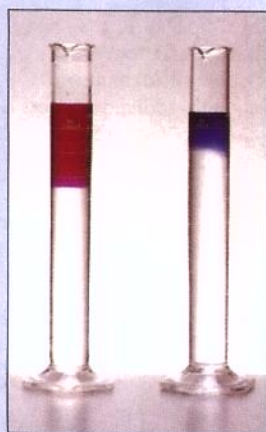
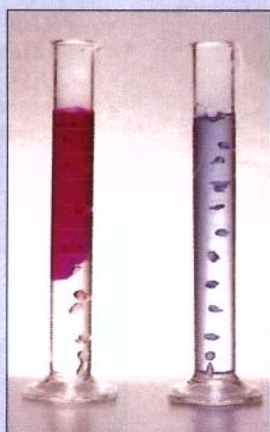
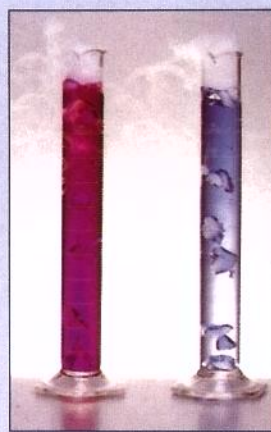
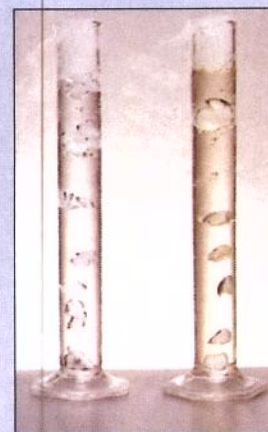
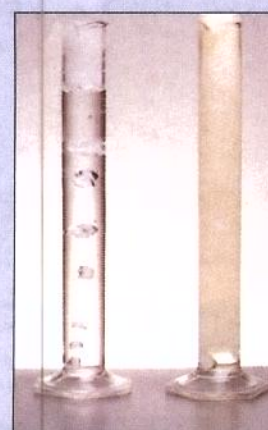
PRANCHA COLORIDA 3
Chafariz de HCl (Demonstração 8-1) (*a*) Solução do indicador da forma básica no béquer. (*b*) O indicador é sugado para o frasco e muda para a cor da forma ácida. (*c*) Níveis de solução ao final do experimento.

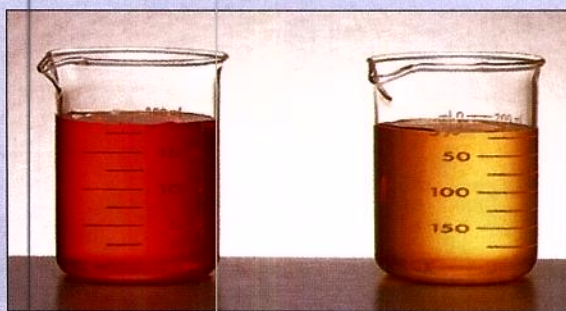
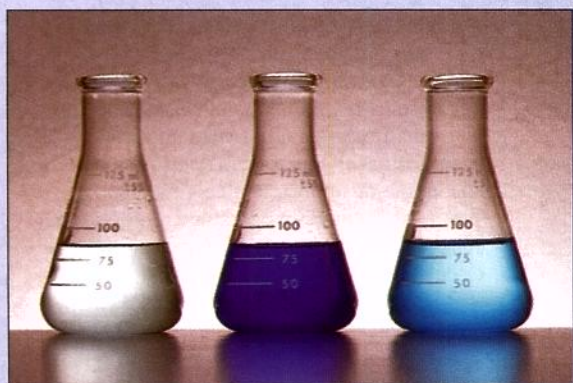
(a)

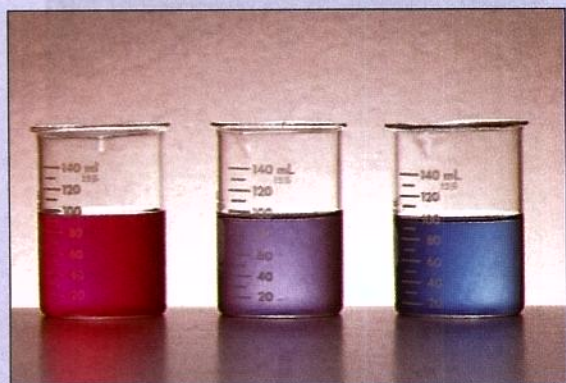
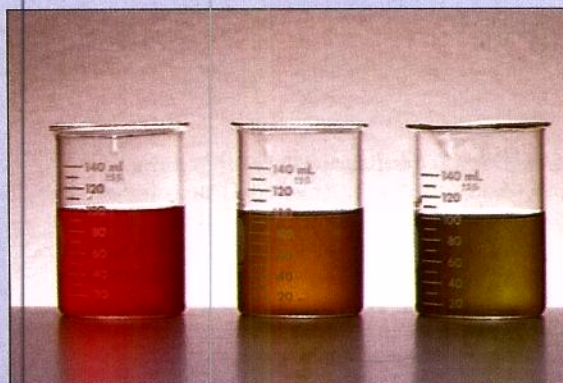
(b)

(c)

(d)

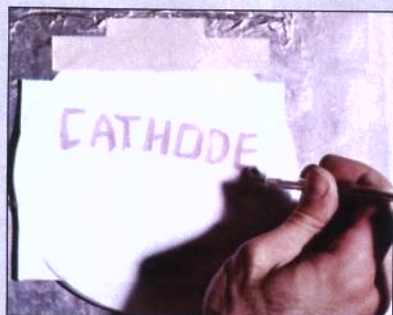
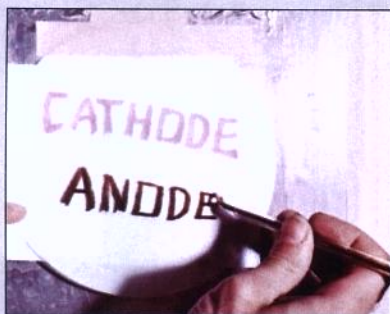
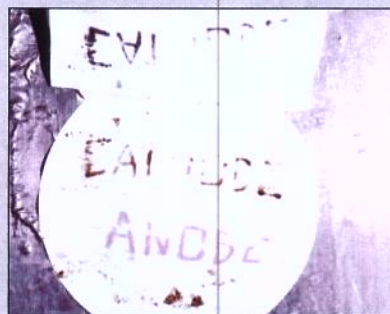
(e)

PRANCHA COLORIDA 4 Indicadores e Acidez do CO_2 (Demonstração 9-2)
(*a*) Provetas antes da adição de gelo seco. Soluções em etanol dos indicadores fenolftaleína (esquerda) e azul de bromotimol (direita) quando ainda não estão totalmente misturadas na proveta. (*b*) A adição de gelo seco provoca borbulhamento e agitação. (*c*) Agitação adicional. (*d*) A fenolftaleína muda para sua forma ácida incolor. A cor do azul de bromotimol é devido à mistura das formas ácida e básica. (*e*) Após adição de HCl e agitação da proveta da direita, bolhas de CO_2 podem ser vistas saindo da solução, e o indicador muda completamente para a cor da sua forma ácida.

PRANCHA COLORIDA 5
Azul de Timol (Seção 9-6) O indicador ácido-base azul de timol entre pH 1 (esquerda) e 11 (direita). Os valores de p*K* são 1,7 e 8,9.

(*a*) (*b*)

PRANCHA COLORIDA 6 Efeito da Força Iônica na Dissociação Iônica (Demonstração 12-1) (*a*) Dois béqueres contendo soluções idênticas com $FeSCN^{2+}$, Fe^{3+} e SCN^-. (*b*) A cor muda quando KNO_3 é adicionado ao béquer do lado direito.

PRANCHA COLORIDA 7 Titulação de Cu(II) com EDTA Usando Agente Complexante Auxiliar (Seção 13-2) *Esquerda:* $CuSO_4$ 0,02 M antes da titulação. *Centro:* cor do complexo Cu(II)-amônia após a adição do tampão de amônia, pH 10. *Direita:* cor do ponto final quando todos os ligantes amônia já foram deslocados pelo EDTA. Neste caso, o agente complexante auxiliar acentua a mudança de cor no ponto de equivalência.

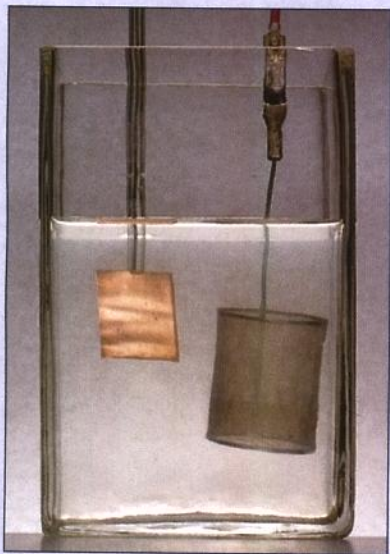
(*a*) (*b*)

PRANCHA COLORIDA 8 Titulação de Mg^{2+} com EDTA Usando o Indicador Negro de Eriocromo T (Demonstração 13-1) (*a*) Antes (esquerda), próximo (centro) e após (direita) o ponto de equivalência. (*b*) Mesma titulação com o vermelho de metila adicionado como corante inerte para alterar as cores.

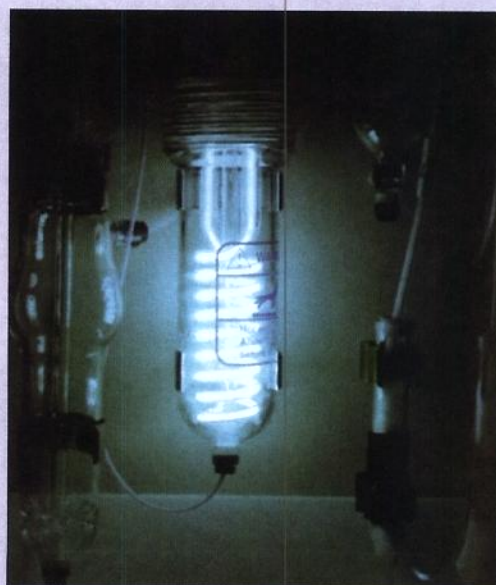
(a)

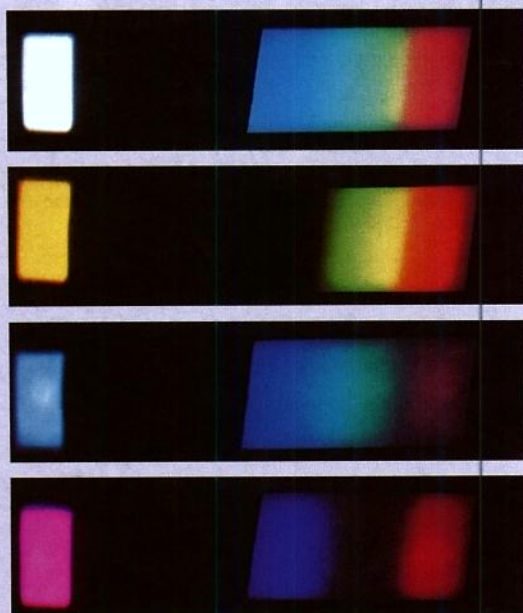
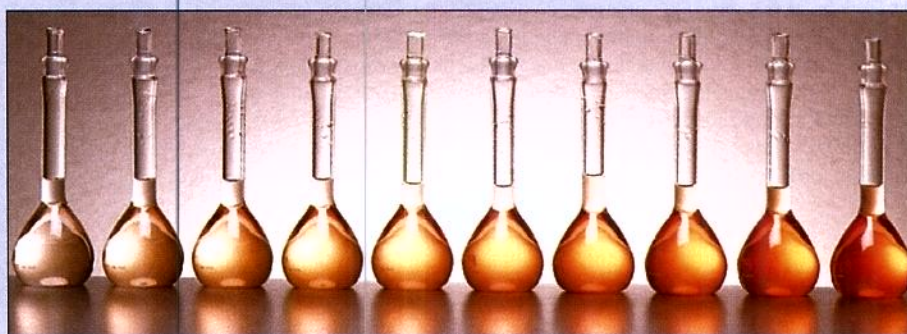
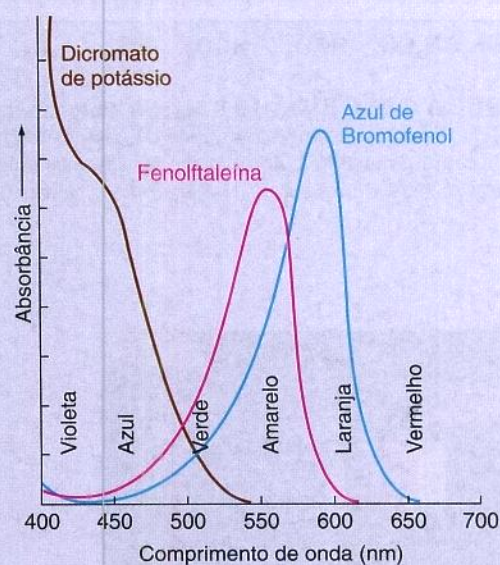
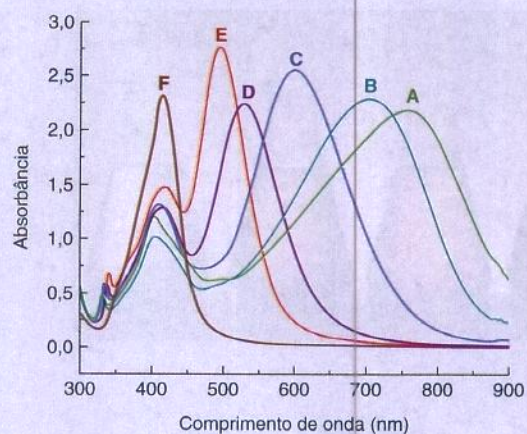
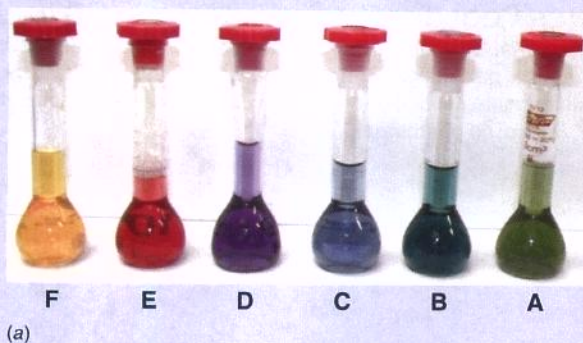
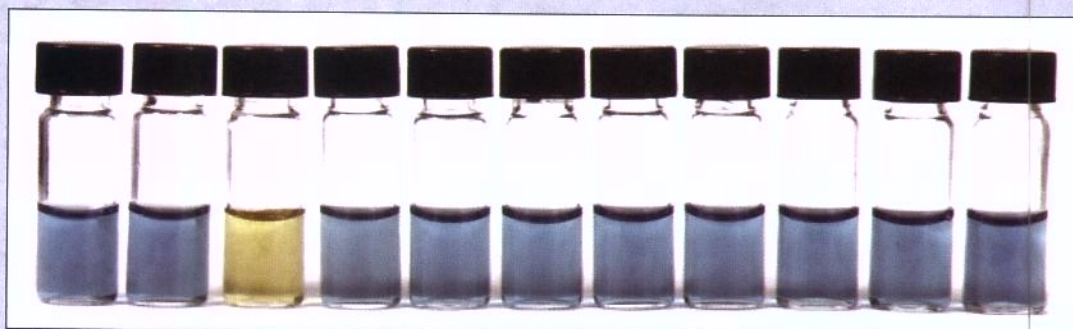
(b)

(c)

PRANCHA COLORIDA 9 Escrita Eletroquímica (Demonstração 14-1) (*a*) Estilete usado como catodo. (*b*) Estilete usado como anodo. (*c*) A polaridade da lâmina de metal ao fundo é contrária à dos estiletes e produz uma cor inversa na folha embaixo do papel de filtro.

(a)

(b)

PRANCHA COLORIDA 10 Eletrólise de I^- em Solução para Produzir I_2 no Anodo (Demonstração 14-1) (*a*) Eletrodo de cobre (Cu) (chapa plana, à esquerda) e eletrodo de platina (Pt) (cesta na forma de rede, à direita) imersos em solução contendo KI e goma de amido, sem corrente elétrica. (*b*) Forma-se o complexo goma de amido-iodo na superfície do anodo de Pt quando a corrente circula.

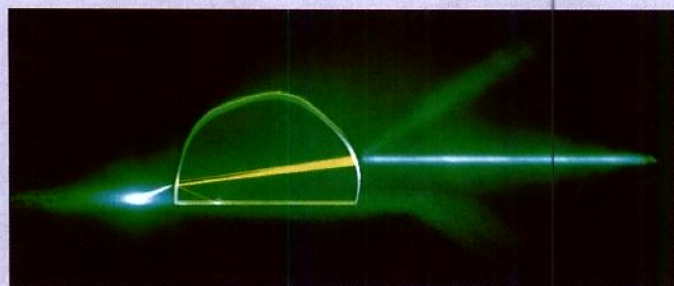
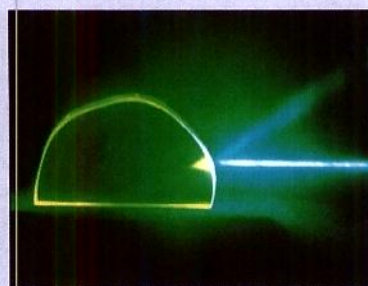
PRANCHA COLORIDA 11 Analisador Fotolítico para Carbono Presente no Meio Ambiente (Boxe 16-1) Uma amostra de água medida é injetada na câmara na esquerda, onde é acidificada com H_3PO_4 e borbulhada com argônio ou nitrogênio para remover o CO_2 proveniente do HCO_3^- e do CO_3^{2-}. O CO_2 é medido pela sua absorbância no infravermelho. A amostra é então forçada para dentro da câmara de digestão, onde $S_2O_8^{2-}$ é adicionado e a amostra é exposta à radiação ultravioleta, proveniente de uma lâmpada de imersão (a bobina no centro da foto). Radicais sulfato (SO_4^-), formados pela irradiação, oxidam a maioria dos compostos orgânicos a CO_2, que é medido pela absorbância no infravermelho. O tubo em U, na direita, contém grânulos de Sn e Cu para eliminar ácidos voláteis, como HCl e HBr, liberados na digestão. [Esta foto é cortesia de Ed Urbansky, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH.]

PRANCHA COLORIDA 12 Titulação Iodométrica (Seção 16-3) *Esquerda:* solução de I_3^-. *Centro à esquerda:* solução de I_3^- antes do ponto final na titulação com $S_2O_3^{2-}$. *Centro à direita:* solução de I_3^- imediatamente antes do ponto final com a presença de goma de amido. *Direita:* no ponto final.

PRANCHA COLORIDA 13 Padrões de Fe(fenantrolina)$_3^{2+}$ para Análise Espectrofotométrica (Seção 18-2) Os balões volumétricos contêm Fe (fenantrolina)$_3^{2+}$ com concentrações de Fe na faixa entre 1 mg/L (esquerda) até 10 mg/L (direita).

PRANCHA COLORIDA 14 Espectro de Absorção (Demonstração 18-1) (*a*) Espectro visível projetado da luz branca, dicromato de potássio, azul de bromofenol e fenolftaleína (de cima para baixo). (*b*) Espectro de absorção visível dos mesmos compostos registrados com um espectrofotômetro.

PRANCHA COLORIDA 15 Espectros de Absorção e Cor (Pergunte a Você Mesmo 18-B) (*a*) Balões contendo suspensões de nanopartículas de prata cuja cor depende do tamanho e do formato das partículas, que são placas aproximadamente triangulares com comprimento de borda de ~50–100 nm. (*b*) O espectro de absorção no visível de cada suspensão é mostrado no gráfico. As suspensões estáveis de nanopartículas são chamadas de *coloides* (Demonstração 7-1). [Fonte: D. M. Ledwith, A. M. Whelan e J. M. Kelly, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2459. Cortesia de J. M. Kelly e D. Ledwith, Trinity College, University of Dublin.]

Ânion: Nenhum $CH_3CO_2^-$ HPO_4^{2-} HCO_3^- NO_3^- N_3^- ClO_4^- SO_4^{2-} F^- Cl^- Br^-

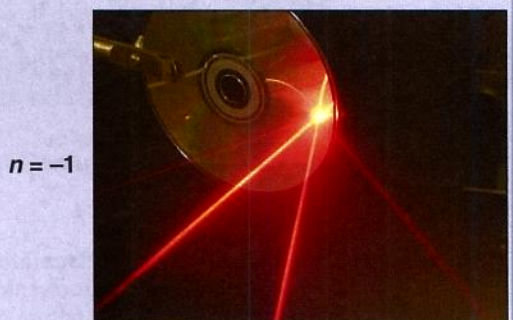
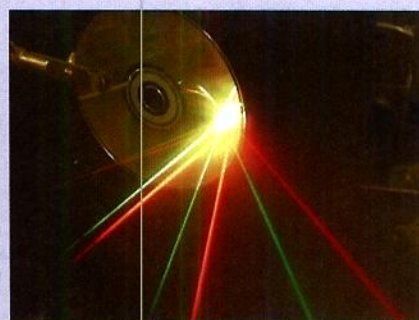
PRANCHA COLORIDA 16 Reagente Colorimétrico para Fosfato (Boxe 18-2) O reagente no Boxe 18-2 foi projetado para ficar amarelo quando o fosfato é adicionado, mas não para responder a outros ânions comuns. Os viais contêm reagente colorimétrico 50 □m mais ânion 250 □M. [Fonte: M. S. Han e D. H. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3809. Cortesia de D. H. Kim, Pohang University of Science and Technology, Coreia.]

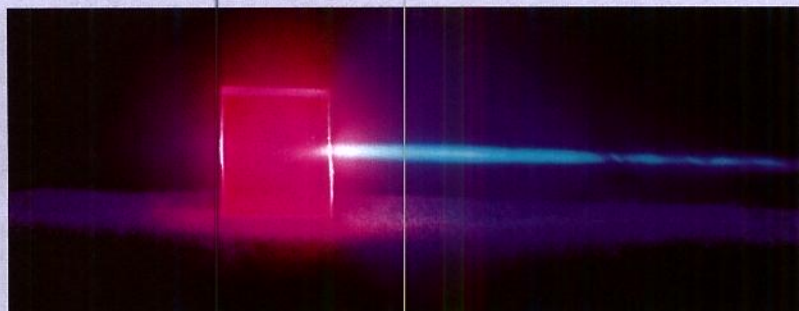
PRANCHA COLORIDA 17 Rede de Dispersão (Seção 19-1) Espectro visível produzido por uma rede dentro de um espectrofotômetro.

(*a*)

(*b*)

PRANCHA COLORIDA 18 Transmissão, Reflexão, Refração e Absorção de Luz (Seção 19-1) (*a*) O laser verde-azulado é dirigido para dentro de um cristal semicircular de granada de alumínio e ítrio contendo uma pequena quantidade de Er^{3+}, que emite luz amarela quando absorve a luz do laser. A luz que penetra no cristal vindo da direita é refratada (curvada) e parcialmente refletida na superfície da direita do cristal. O feixe de laser parece amarelo dentro do cristal por causa da luminescência vinda do Er^{3+}. À medida que sai do cristal à esquerda, o feixe de laser é novamente refratado e parcialmente refletido de volta para o cristal. (*b*) Mesmo experimento, porém com luz azul em vez de luz verde-azulada. A luz azul é absorvida pelo Er^{3+} e não penetra muito fundo no cristal. [Cortesia de M. D. Seltzer, M. Johnson e D. O'Connor, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]

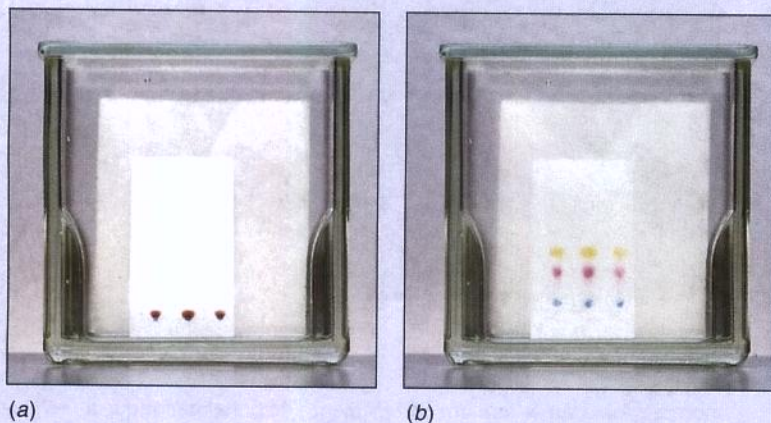
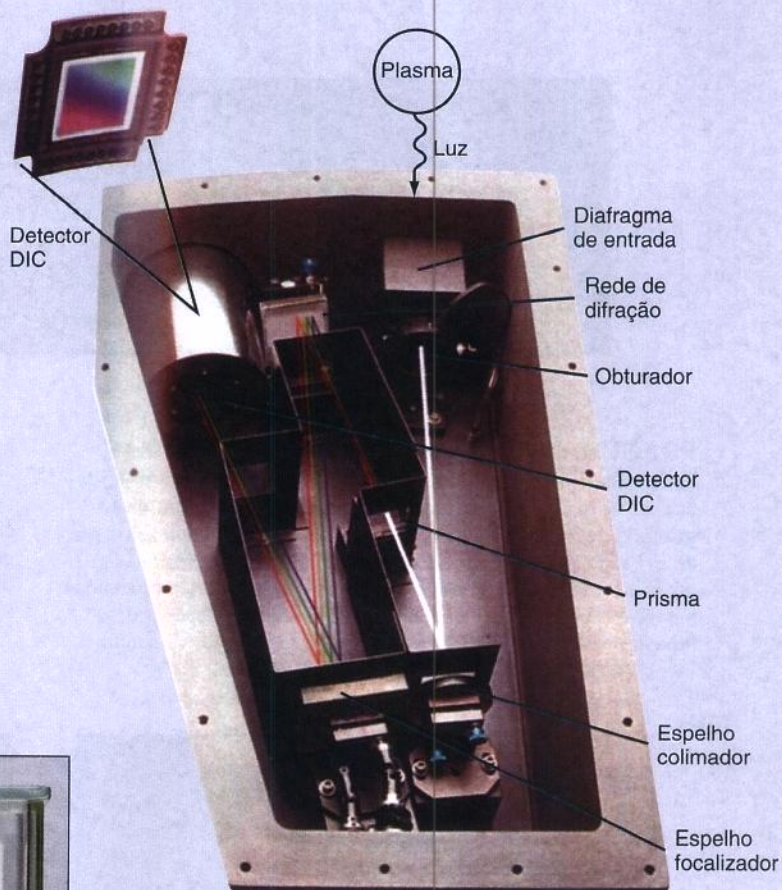
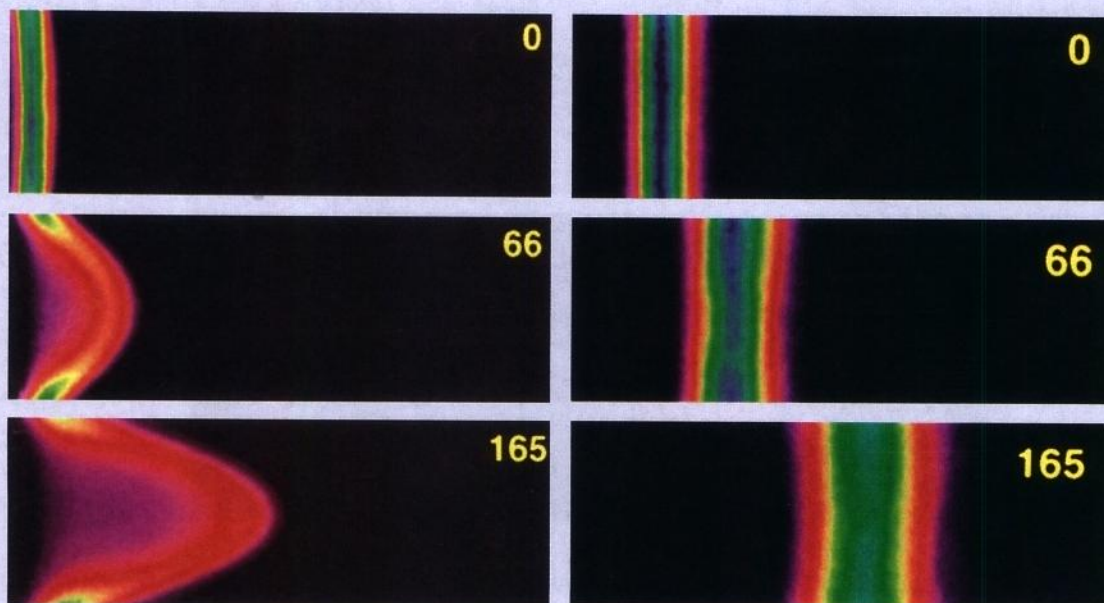
(*a*)

(*b*)

PRANCHA COLORIDA 19 Difração do Laser a partir de um CD (Seção 19-1) As ranhuras feitas em um CD de áudio ou em um CD de computador têm um espaçamento de 1,6 □m. (*a*) Quando um laser vermelho atinge o disco em incidência normal ($\theta = 0$ na Figura 19-5 e Equação 19-2) são observados três feixes difratados com ordens de $n = +1$, $+2$ e -1. (*b*) Lasers vermelho e verde atingem o disco em incidência normal. A luz verde tem um comprimento de onda menor que a luz vermelha, e, sendo assim, de acordo com a Equação 19-2, a luz verde é difratada a um ângulo menor (ϕ). Os feixes ficaram visíveis por causa da "névoa" de nitrogênio líquido. [Cortesia de J. Tellinghuisen, Vanderbilt University. Veja J. Tellinghuisen, "Exploring the Diffraction Grating Using a He-Ne Laser and a CD-ROM", *J. Chem. Ed.* **2002**, *29*, 703.]

(*a*) (*b*)

PRANCHA COLORIDA 20 Luminescência (Seção 19-4) (*a*) Cristal verde de granada de alumínio e ítrio contendo uma pequena quantidade de Cr^{3+}. (*b*) Quando irradiado com luz azul de alta intensidade proveniente de um laser à direita, o Cr^{3+} absorve luz azul e emite luz vermelha de energia menor. Quando o laser é removido, o cristal parece verde novamente. [Cortesia de M. D. Seltzer, M. Johnson e D. O'Connor, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]

PRANCHA COLORIDA 21 Detecção de Elementos Múltiplos por Espectrometria de Emissão Atômica em Plasma Acoplado por Indução (Seção 20-4) A luz emitida por um plasma penetra no policromador na direita acima, é dispersa verticalmente por um prisma e, em seguida, horizontalmente por uma grade. O padrão bidimensional de comprimentos de onda resultante de 165 a 1000 nm é detectado por um dispositivo de injeção de cargas (DIC), que é um conjunto bidimensional com 262.000 pixels. Cada comprimento de onda de emissão aporta em um pixel diferente. [Cortesia de TJA Solutions, Franklin, MA.]

(*a*)

(*b*)

PRANCHA COLORIDA 22 Cromatografia em Camada Fina (Seção 21-1) (*a*) O solvente sobe pela mistura de corantes próximo ao fundo da placa plana revestida de adsorvente sólido. (*b*) A separação obtida depois de o solvente ter subido a maior parte do caminho pela placa.

PRANCHA COLORIDA 23 Perfis de Velocidade para Fluxo Hidrodinâmico e Eletrosmótico (Seção 23-6) As imagens de um corante fluorescente foram obtidas dentro de um tubo capilar nos tempos de 0, 66, e 165 ms após o início do fluxo. A mais elevada concentração de corante é representada pelo azul, e a mais baixa concentração pelo vermelho, nessas imagens em que diferentes cores são designadas a diferentes intensidades de fluorescência. [Fonte: P. H. Paul, M. G. Garguilo e D. J. Rakestraw, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 2459.]

Para toda solução aquosa, podemos escrever que

$$H_2O \overset{K_w}{\rightleftharpoons} H^+ + OH^- \quad (12\text{-}13)$$

Se a Reação 12-12 ocorre, então a solubilidade do CaF_2 é maior do que aquela prevista pelo produto de solubilidade, pois o F^- produzido na Reação 12-11 é consumido na Reação 12-12. De acordo com o princípio de Le Châtelier, a Reação 12-11 será deslocada para a direita. O tratamento sistemático do equilíbrio permite que o efeito líquido das três reações seja determinado.

Se fôssemos muito espertos, podíamos também escrever a reação

$$Ca^{2+} + OH^- \overset{K = 20}{\rightleftharpoons} CaOH^+$$

Acontece que esta reação é importante somente em pH elevado.

Etapa 1. *Reações apropriadas:* as três reações são 12-11 até 12-13.
Etapa 2. *Balanço de carga:* $[H^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [F^-]$ (12-14)
Etapa 3. *Balanço de massa:* se todo o fluoreto permanecesse na forma F^- podíamos escrever $[F^-] = 2[Ca^{2+}]$ a partir da estequiometria da Reação 12-11. Mas, algum F^- reage formando HF. O número total de mols de átomos de flúor é igual à soma de F^- mais HF, e o balanço de massa é

$$\underbrace{[F^-] + [HF]}_{\text{Concentração total de átomos de flúor}} = 2[Ca^{2+}] \quad (12\text{-}15)$$

Etapa 4. *Constantes de equilíbrio:*

$$K_{ps} = [Ca^{2+}]\gamma_{Ca^{2+}}[F^-]^2\gamma_{F^-}^2 = 3{,}9 \times 10^{-11} \quad (12\text{-}16)$$

$$K_b = \frac{[HF]\gamma_{HF}[OH^-]\gamma_{OH^-}}{[F^-]\gamma_{F^-}} = 1{,}5 \times 10^{-11} \quad (12\text{-}17)$$

$$K_w = [H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-} = 1{,}0 \times 10^{-14} \quad (12\text{-}18)$$

Embora tenhamos escrito os coeficientes de atividade nas equações de equilíbrio, não somos tão masoquistas para usá-los no resto do problema. Neste momento vamos ignorar explicitamente os coeficientes de atividade, o que é equivalente a dizer que eles são unitários. Existirá alguma inexatidão nos resultados, mas você pode retornar depois das contas e calcular a força iônica e os coeficientes de atividade, encontrando uma aproximação melhor para a solução do que a que você tinha.

Para simplificar geralmente vamos ignorar os coeficientes de atividade.

Etapa 5. *Contagem do número de equações e de incógnitas:* existem cinco equações (de 12-14 a 12-18) e cinco incógnitas: $[H^+]$, $[OH^-]$, $[Ca^{2+}]$, $[F^-]$ e [HF].
Etapa 6. *Resolução:* esta não é uma questão simples para essas cinco equações. Em vez disso, vamos fazer uma simples pergunta: quais serão as concentrações de $[Ca^{2+}]$, $[F^-]$ e [HF] se o pH é *fixado* em 3,00 depois da adição de um tampão?

Como sabemos que $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-3}$ M, há um procedimento direto para resolução das equações. Da Equação 12-18 sabemos que $[OH^-] = K_w/[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-11}$ M. Usando este valor de $[OH^-]$ na Equação 12-17, temos

$$\frac{[HF]}{[F^-]} = \frac{K_b}{[OH^-]} = \frac{1{,}5 \times 10^{-11}}{1{,}0 \times 10^{-11}} = 1{,}5$$

$$\Rightarrow [HF] = 1{,}5[F^-]$$

Substituindo $1{,}5[F^-]$ no lugar de [HF] no balanço de massa (Equação 12-15), obtemos

$$[F^-] + [HF] = 2[Ca^{2+}] \quad (12\text{-}15)$$

$$[F^-] + 1{,}5[F^-] = 2[Ca^{2+}]$$

$$[F^-] = 0{,}80[Ca^{2+}]$$

Finalmente, substituímos $0{,}80[Ca^{2+}]$ no lugar de $[F^-]$ no produto de solubilidade (Equação 12-16):

$$[Ca^{2+}][F^-]^2 = K_{ps}$$

$$[Ca^{2+}](0{,}80[Ca^{2+}])^2 = K_{ps}$$

$$[Ca^{2+}] = \left(\frac{K_{ps}}{0{,}80^2}\right)^{1/3} = 3{,}9 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

Desafio Use a concentração de Ca^{2+} que acabamos de calcular para mostrar que $[F^-] = 3{,}1 \times 10^{-4}$ M e que $[HF] = 4{,}7 \times 10^{-4}$ M.

A fixação do pH invalida o balanço de carga original, pois adicionamos íons não especificados à solução para fixar o pH. Existe um novo balanço de carga, mas não conhecemos o suficiente para escrever uma equação para ele.

Você deve notar que a equação do balanço de carga (12-14) não é mais válida se o pH é fixado por meios externos. Para ajustar o pH um composto iônico deve necessariamente ter sido adicionado à solução. Portanto, a Equação 12-14 está incompleta, pois omite seus íons. No entanto, não usamos a Equação 12-14 para resolver o problema, pois omitimos $[H^+]$ como uma variável quando fixamos o pH.

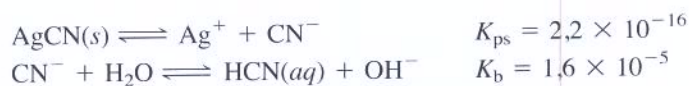
Se tivéssemos fixado outro pH diferente de 3,00 teríamos encontrado um conjunto diferente de concentrações devido ao acoplamento das Reações 12-11 e 12-12. A Figura 12-7 mostra a dependência do pH em relação às concentrações de Ca^{2+}, F^- e HF. Em pH elevado existe muito pouco HF, de modo que $[F^-] \approx 2[Ca^{2+}]$. Em pH baixo existe muito pouco F^-, assim $[HF] \approx 2[Ca^{2+}]$. A concentração de Ca^{2+} aumenta em pH baixo, pois a Reação 12-11 é deslocada para a direita pela reação do F^- com H_2O produzindo HF na Reação 12-12.

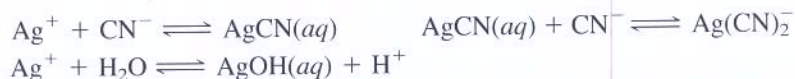
Em geral, muitos minerais são mais solúveis em baixo pH porque os ânions reagem com o ácido.[3] O Boxe 12-1 descreve as consequências ambientais da solubilidade em ácidos.

Figura 12-7 Dependência do pH em relação às concentrações de Ca^{2+}, F^- e HF em uma solução saturada de CaF_2. Quando o pH diminui, o H^+ reage com o F^- produzindo HF e a concentração de Ca^{2+} aumenta. Observe que a ordenada é logarítmica.

Pergunte a Você Mesmo

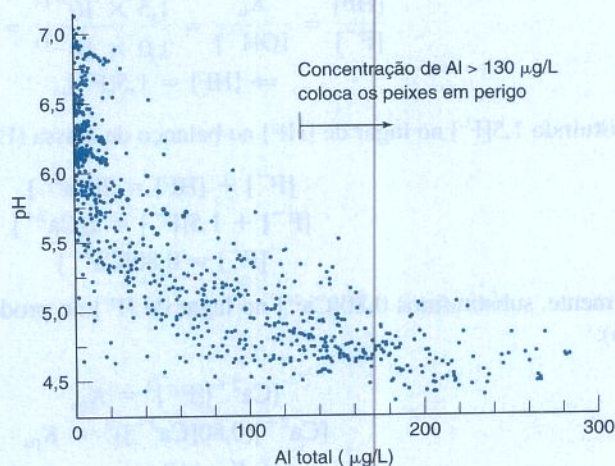
12-D. **(a)** Ignorando os coeficientes de atividade, determine as concentrações de Ag^+, CN^- e HCN em uma solução saturada de AgCN, cujo pH é fixado em 9,00. Considere o equilíbrio:

$$AgCN(s) \rightleftharpoons Ag^+ + CN^- \qquad K_{ps} = 2{,}2 \times 10^{-16}$$
$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN(aq) + OH^- \qquad K_b = 1{,}6 \times 10^{-5}$$

(b) Qual seria o balanço de massa se os equilíbrios vistos a seguir ocorressem?

$$Ag^+ + CN^- \rightleftharpoons AgCN(aq) \qquad AgCN(aq) + CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$$
$$Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH(aq) + H^+$$

12-5 Equações de Composição Fracionária

Como tópico final no nosso estudo do equilíbrio químico vamos obter as expressões para a fração de um ácido fraco, HA, em cada uma das formas presentes (HA e A^-). Essas equações já

Boxe 12-1 Mobilização do Alumínio de Minerais por Chuva Ácida

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na Terra (depois do oxigênio e do silício), mas está firmemente preso em sais minerais insolúveis, tais como a caulinita ($Al_2(OH)_4Si_2O_5$) e a bauxita (AlOOH). A chuva ácida provocada pelas atividades humanas é uma mudança recente na história da Terra, e está introduzindo formas solúveis de alumínio (e de chumbo e mercúrio) no meio ambiente.[4] O gráfico neste boxe mostra que em pH abaixo de 5 o alumínio é mobilizado a partir dos seus minerais e que sua concentração nas águas dos lagos aumenta rapidamente. Em uma concentração de 130 μg/L o alumínio mata os peixes. Nos humanos, altas concentrações de alumínio causam demência, amolecimento dos ossos e anemia.

Relação entre o alumínio total (incluindo espécies dissolvidas e espécies em suspensão) em 1000 lagos noruegueses em função do pH da água dos lagos. Quanto mais ácida a água, maior é a concentração de alumínio. [Obtido de G. Howells, *Acid Rain and Acid Waters*, 2nd ed. (Hertfordshire: Ellis Horwood, 1995).]

foram usadas na Seção 10-7 para uma planilha eletrônica de titulação ácido-base. Na Equação 8-16 definimos a *fração de dissociação* como

$$\text{fração de HA na forma } A^- \equiv \alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} \quad (12\text{-}19)$$

Semelhantemente, definimos a fração na forma HA como

$$\text{fração de HA na forma HA} \equiv \alpha_{HA} = \frac{[HA]}{[A^-] + [HA]} \quad (12\text{-}20)$$

Considere um ácido com a concentração formal F:

$$HA \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

O balanço de massa é simplesmente

$$F = [HA] + [A^-]$$

Rearranjando o balanço de massa obtemos $[A^-] = F - [HA]$, que pode ser substituído na expressão do equilíbrio K_a para dar

$$K_a = \frac{[H^+](F - [HA])}{[HA]}$$

ou, com um pouco de manipulação algébrica,

$$[HA] = \frac{[H^+]F}{[H^+] + K_a} \quad (12\text{-}21)$$

Dividindo ambos os lados por F, temos a fração α_{HA}:

Fração na forma HA:
$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{F} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad (12\text{-}22)$$

α_{HA} = fração das espécies na forma HA
α_{A^-} = fração das espécies na forma A^-
$\alpha_{HA} + \alpha_{A^-} = 1$

Se substituirmos $[HA] = F - [A^-]$ na equação de K_a, podemos rearranjar e resolver a expressão para a fração α_{A^-}:

Fração na forma A⁻:
$$\alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{F} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \quad (12\text{-}23)$$

A Figura 12.8 mostra α_{HA} e α_{A^-} para um sistema com $pK_a = 5{,}00$. Em pH baixo quase todas as espécies provenientes do ácido estão na forma HA. Em pH elevado quase todas as espécies estão na forma A^-. HA é a espécie predominante quando $pH < pK_a$. A^- é a espécie predominante quando $pH > pK_a$. A Figura 11-1 é um diagrama análogo das espécies em um sistema diprótico. Em pH baixo α_{H_2A} tende a 1, e em pH elevado $\alpha_{A^{2-}}$ tende a 1. Em pH intermediário α_{HA^-} é a maior fração.

Se estivéssemos tratando com um par conjugado BH^+ e B em vez de HA e A^-, a Equação 12-22 daria a fração na forma BH^+ e a Equação 12-23 daria a fração na forma B. Nesse caso, K_a é a constante de dissociação ácida para BH^+ (que é K_w/K_b).

Figura 12-8 Diagrama de composição fracionária de um sistema monoprótico com pK_a = 5,00. Abaixo de pH 5 HA é a forma dominante, enquanto acima de pH 5 A^- domina. A Figura 11-1 mostrou o gráfico análogo para um sistema diprótico.

Exemplo **Composição Fracionária para um Ácido**

O pK_a do ácido benzoico (HA) é 4,20. Determine a concentração de A^- em pH 5,31, se a concentração formal de HA é 0,021 3 M.

SOLUÇÃO Em pH 5,31, $[H^+] = 10^{-5{,}31} = 4{,}9 \times 10^{-6}$ M.

$$\alpha_{A^-} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} = \frac{6{,}3 \times 10^{-5}}{(4{,}9 \times 10^{-6}) + (6{,}3 \times 10^{-5})} = 0{,}92_8$$

Da Equação 12-23 podemos dizer que

$$[A^-] = \alpha_{A^-}F = (0{,}92_8)(0{,}021\ 3) = 0{,}020\ M$$

 Teste a Você Mesmo Determine $[A^-]$ em pH = 4,31. (**Resposta:** 0,012 M)

Exemplo **Composição Fracionária para uma Base**

O K_a para o íon amônio, NH_4^+, é $5{,}69 \times 10^{-10}$ ($pK_a = 9{,}245$). Determine a fração na forma BH^+ em pH 10,38.

SOLUÇÃO Em pH = 10,38, $[H^+] = 10^{-10{,}38} = 4{,}1_7 \times 10^{-11}$ M. Usando a Equação 12-22, com BH^+ no lugar de HA, encontramos

O problema 12-39 dá as equações de composição fracionária para um ácido diprótico, H_2A.

$$\alpha_{BH^+} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} = \frac{4{,}1_7 \times 10^{-11}}{(4{,}1_7 \times 10^{-11}) + (5{,}69 \times 10^{-10})} = 0{,}068$$

Teste a Você Mesmo Determine a fração na forma NH_3 em pH 10,00. (**Resposta:** 0,85)

Pergunte a Você Mesmo

12-E. O ácido HA tem $pK_a = 3{,}00$. Determine a fração na forma HA e a fração na forma A^- em pH = 2,00, 3,00 e 4,00. Calcule o quociente $[HA]/[A^-]$ em cada pH.

Equações Importantes

Atividade: $\mathcal{A}_C = [C]\gamma_C$ $\mathcal{A}$ = atividade; γ = coeficiente de atividade

Constante de equilíbrio: Para a reação $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$,

$$K = \frac{\mathcal{A}_C^c \mathcal{A}_D^d}{\mathcal{A}_A^a \mathcal{A}_B^b} = \frac{[C]^c\gamma_C^c [D]^d\gamma_D^d}{[A]^a\gamma_A^a [B]^b\gamma_B^b}$$

Força iônica: $\mu = \frac{1}{2}(c_1z_1^2 + c_2z_2^2 + \cdots) = \frac{1}{2}\sum_i c_iz_i^2$

c = concentração; z = carga

Equação de Debye-Hückel estendida: $\log \gamma = \dfrac{-0{,}51z^2\sqrt{\mu}}{1 + (\alpha\sqrt{\mu}/305)}$ z = carga; μ = força iônica; α = tamanho

Interpolação linear: $\dfrac{\text{intervalo desconhecido de } y}{\Delta y} = \dfrac{\text{intervalo conhecido de } x}{\Delta x}$

pH: $pH = -\log \mathcal{A}_{H^+} = -\log[H^+]\gamma_{H^+}$

Balanço de carga: carga positiva na solução = carga negativa na solução

Balanço de massa: A quantidade de todas as espécies em uma solução contendo um átomo (ou grupo de átomos) em particular deve ser igual à quantidade daquele átomo (ou grupo) introduzido na solução.

Tratamento sistemático do equilíbrio:
1. Reações pertinentes
2. Balanço de carga
3. Balanço de massa
4. Constantes de equilíbrio
5. Contar equações/incógnitas
6. Resolver

Fração de HA na forma ácida: $\alpha_{HA} = \dfrac{[HA]}{F} = \dfrac{[H^+]}{[H^+] + K_a} = \alpha_{BH^+} = \dfrac{[BH^+]}{F}$

Fração de HA na forma básica: $\alpha_{A^-} = \dfrac{[A^-]}{F} = \dfrac{K_a}{[H^+] + K_a} = \alpha_B = \dfrac{[B]}{F}$

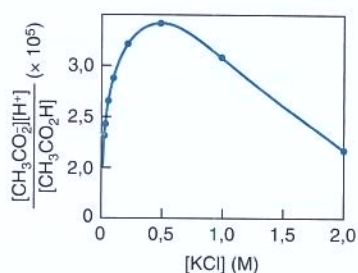
Termos Importantes

atividade
atmosfera iônica
balanço de carga
balanço de massa
coeficiente de atividade
equação de Debye-Hückel estendida
força iônica
interpolação

Problemas

12-1. O que é uma atmosfera iônica?

12-2. Explique por que a solubilidade de um composto iônico aumenta com o aumento da força iônica da solução (pelo menos até aproximadamente 0,5 M).

12-3. O gráfico a seguir mostra o quociente das concentrações $[CH_3CO_2^-][H^+]/[CH_3CO_2H]$ para a dissociação do ácido acético como função da concentração de KCl adicionado à solução. Explique a forma da curva.

12-4. Que afirmações são verdadeiras? Na faixa de força iônica de 0 a 0,1 M os coeficientes de atividade diminuem com **(a)** o aumento da força iônica; **(b)** o aumento da carga iônica; **(c)** a diminuição do raio de hidratação.

12-5. Explique as seguintes observações: **(a)** O Mg^{2+} tem um diâmetro hidratado maior do que o Ba^{2+}; **(b)** Os diâmetros hidratados decrescem na ordem $Sn^{4+} > In^{3+} > Cd^{2+} > Rb^+$; **(c)** H^+ (na verdade, H_3O^+) tem um dos maiores diâmetros hidratados na Tabela 12-1. Considere as possibilidades da ligação de hidrogênio no H_3O^+.

12-6. Explique em palavras o significado da equação do balanço de carga.

12-7. Explique o significado da equação do balanço de massa.

12-8. Por que a solubilidade de um sal de ânion básico aumenta com a diminuição do pH? Escreva as reações químicas envolvendo os minerais galena (PbS) e cerusita ($PbCO_3$) para explicar como a chuva ácida insere traços de elementos metálicos tóxicos dessas formas relativamente inertes no meio ambiente, onde o metal pode ser absorvido por plantas e animais. Por que os minerais caulinita e bauxita no Boxe 12-1 são mais solúveis em solução ácida do que em solução neutra?

12-9. Admitindo a dissociação completa dos sais, calcule a força iônica de **(a)** KNO_3 0,2 mM; **(b)** Cs_2CrO_4 0,2 mM; **(c)** $MgCl_2$ 0,2 mM mais $AlCl_3$ 0,3 mM.

12-10. Encontre o coeficiente de atividade de cada íon na força iônica indicada:

(a) SO_4^{2-} (μ = 0,01 M)
(b) Sc^{3+} (μ = 0,005 M)
(c) Eu^{3+} (μ = 0,1 M)
(d) $(CH_3CH_2)_3NH^+$ (μ = 0,05 M)

12-11. Determine a atividade (e não o coeficiente de atividade) do íon $(C_3H_7)_4N^+$ (tetrapropilamônio) numa solução contendo $(C_3H_7)_4N^+Br^-$ 0,005 0 M mais $(CH_3)_4N^+Cl^-$ 0,005 0 M.

12-12. Faça a interpolação adequada na Tabela 12-1 para encontrar o coeficiente de atividade do H^+ quando μ = **(a)** 0,030 M e **(b)** 0,042 M.

12-13. Calcule o coeficiente de atividade do Zn^{2+} quando μ = 0,083 M usando **(a)** a Equação 12-5; **(b)** a interpolação linear na Tabela 12-1.

12-14. Usando atividades, determine a concentração de Ag^+ em uma solução saturada de AgSCN em: **(a)** KNO_3 0,060 M; **(b)** KSCN 0,060 M.

12-15. Determine o coeficiente de atividade do H^+ em uma solução contendo HCl 0,010 M mais $KClO_4$ 0,040 M. Qual é o pH da solução?

12-16. Usando atividades, calcule o pH e a concentração de H^+ em água pura contendo LiBr 0,050 M, a 25°C.

12-17. Usando atividades, calcule o pH de uma solução contendo NaOH 0,010 M mais $LiNO_3$ 0,012 0 M. Qual será o pH se desprezarmos as atividades?

12-18. Usando atividades, determine a concentração de OH^- em uma solução de $NaClO_4$ 0,10 M saturada com $Mn(OH)_2$. Qual é o pH dessa solução?

12-19. Usando atividades, determine a concentração de Ba^{2+} em uma solução de $(CH_3)_4NIO_3$ 0,100 M saturada com $Ba(IO_3)_2$. Admita que o $Ba(IO_3)_2$ contribui de forma desprezível para a força iônica, e verifique sua hipótese ao final.

12-20. Usando atividades, calcule $[Pb^{2+}]$ em uma solução saturada de PbF_2. Considere apenas o equilíbrio $PbF_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2F^-$. Siga o exemplo "Uma Melhor Estimativa da Solubilidade do PbI2" na Seção 12-2 para encontrar a força iônica por meio de aproximações sucessivas.

12-21. **(a)** Usando atividades e K_{ps} para $CaSO_4$, calcule a concentração de Ca^{2+} dissolvido em uma solução saturada de $CaSO_4$.
(b) A concentração total observada de cálcio dissolvido é 15-19 mM. Explique.

12-22. Escreva o balanço de carga para uma solução contendo H^+, OH^-, Ca^{2+}, HCO_3^-, CO_3^{2-}, $Ca(HCO_3)^+$, $Ca(OH)^+$, K^+ e ClO_4^-.

12-23. Escreva o balanço de carga para uma solução de H_2SO_4 em água se o H_2SO_4 se ioniza em HSO_4^- e SO_4^{2-}.

12-24. Escreva o balanço de carga para uma solução aquosa de ácido arsênico, H_3AsO_4, na qual o ácido pode se dissociar em $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ e AsO_4^{3-}. Veja a estrutura do ácido arsênico no Apêndice B e escreva a estrutura do $HAsO_4^{2-}$.

12-25. **(a)** Suponha que $MgBr_2$ se dissolve produzindo Mg^{2+} e Br^-. Escreva um balanço de carga para esta solução aquosa.
(b) Como será o balanço de massa se, além do Mg^{2+} e do Br^-, houver a formação de $MgBr^+$?

12-26. Para uma solução aquosa de acetato de sódio 0,1 M, $Na^+CH_3CO_2^-$, um balanço de massa é simplesmente $[Na^+] = 0,1$ M. Escreva o balanço de massa envolvendo o íon acetato.

12-27. Suponha que $MgBr_2$ se dissolve produzindo Mg^{2+} e Br^-.

(a) Escreva o balanço de carga para Mg^{2+} para $MgBr_2$ 0,20 M.

(b) Escreva um balanço de carga para Br^- para $MgBr_2$ 0,20 M. Agora suponha que há a formação de $MgBr^+$ além do Mg^{2+} e do Br^-.

(c) Escreva um balanço de carga para Mg^{2+} para $MgBr_2$ 0,20 M.

(d) Escreva um balanço de carga para Br^- para $MgBr_2$ 0,20 M.

12-28. **(a)** Escreva o balanço de massa para o CaF_2 em água, se as reações são $CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$ e $F^- + H^+ \rightleftharpoons HF(aq)$.

(b) Escreva um balanço de massa para o CaF_2 em água se, além das reações precedentes, ocorrer também a seguinte reação: $HF(aq) + F^- \rightleftharpoons HF_2^-$.

12-29. **(a)** Escreva o balanço de massa para uma solução aquosa de $Ca_3(PO_4)_2$ se as espécies aquosas são Ca^{2+}, PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ e H_3PO_4.

(b) Escreva um balanço de massa para uma solução de $Fe_2(SO_4)_3$ se as espécies presentes são Fe^{3+}, $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $FeSO_4^+$, SO_4^{2-} e HSO_4^-.

12-30. Considere a dissolução do composto X_2Y_3, que produz $X_2Y_2^{2+}$, X_2Y^{4+}, $X_2Y_3(aq)$ e Y^{2-}. Use o balanço de massa para determinar a expressão para $[Y^{2-}]$ em termos das outras concentrações. Simplifique a sua resposta o máximo possível.

12-31. Desprezando os coeficientes de atividade, calcule a concentração de cada íon em uma solução de $Mg(OH)_2$ $4,0 \times 10^{-8}$ M que está completamente dissociada em Mg^{2+} e OH^-.

12-32. Considere uma solução saturada de $R_3NH^+Br^-$, onde R é um grupo orgânico. Determine a solubilidade (mol/L) de $R_3NH^+Br^-$ em uma solução mantida em pH 9,50.

$$R_3NH^+Br^-(s) \rightleftharpoons R_3NH^+ + Br^- \qquad K_{ps} = 4,0 \times 10^{-8}$$
$$R_3NH^+ \rightleftharpoons R_3N + H^+ \qquad K_a = 2,3 \times 10^{-9}$$

12-33. **(a)** Desprezando os coeficientes de atividade, encontre as concentrações de Ag^+, CN^- e HCN em uma solução saturada de AgCN cujo pH foi ajustado próximo de 9,00. Considere os seguintes equilíbrios:

$$AgCN(s) \rightleftharpoons Ag^+ + CN^- \qquad K_{ps} = 2,2 \times 10^{-16}$$
$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN(aq) + OH^- \qquad K_b = 1,6 \times 10^{-5}$$

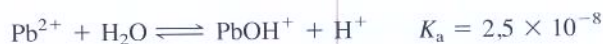
(b) *Problema envolvendo atividade.* Use os coeficientes de atividade para responder à parte **(a)**. Admita que a força iônica foi fixada em 0,10 M pela adição de um sal inerte. Quando se empregam as atividades, a afirmação de que o pH é 9,00 significa que $pH = -\log([H^+]\gamma_{H^+}) = 9,00$.

12-34. **(a)** Considere o equilíbrio

$$PbO(s) + H_2O \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^- \qquad K = 5,0 \times 10^{-16}$$

Quantos mols de PbO serão dissolvidos em 1,00 L de solução cujo pH foi fixado em 10,50?

(b) Responda à mesma questão em (a), mas agora considerando a reação

$$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+ \qquad K_a = 2,5 \times 10^{-8}$$

(c) *Problema envolvendo atividade.* Responda à questão **(a)** usando os coeficientes de atividade, admitindo que a força iônica é 0,050 M.

12-35. Encontre a fração do ácido 1-naftoico na forma HA e a fração na forma A^- em pH = **(a)** 2,00; **(b)** 3,00; **(c)** 3,50.

12-36. Encontre a fração da piridina (B) na forma B e a fração na forma BH^+ em pH = **(a)** 4,00; **(b)** 5,00; **(c)** 6,00.

12-37. A base B apresenta $pK_b = 4,00$. Encontre a fração na forma B e a fração na forma BH^+ em pH = **(a)** 9,00; **(b)** 10,00; **(c)** 10,30.

12-38. Crie uma planilha que empregue as Equações 12-22 e 12-23 para calcular e lançar em um gráfico as concentrações de HA e de A^- numa solução de hidroxibenzeno 0,200 M como função do pH. O pH varia de 2 a 12.

12-39. A partir do balanço de massa e das expressões de equilíbrio, e seguindo o procedimento da Seção 12-5, podemos deduzir as equações de composição fracionária para um sistema diprótico H_2A:

Fração na forma H_2A:

$$\alpha_{H_2A} = \frac{[H_2A]}{F} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}$$

Fração na forma HA^-:

$$\alpha_{HA^-} = \frac{[HA^-]}{F} = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}$$

Fração na forma A^{2-}:

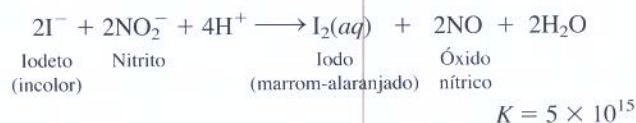
$$\alpha_{A^{2-}} = \frac{[A^{2-}]}{F} = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}$$

onde $F = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$. Introduza essas equações em uma planilha para calcular a fração do ácido *trans*-butenodioico ($pK_1 = 3,02$, $pK_2 = 4,48$) como uma função do pH (de 0 a 8, em intervalos de 0,2 unidade de pH). Construa um gráfico dos resultados e compare-o com a Figura 11-1.

Como Você Faria Isso?

12-40. A Figura 12-1 mostra os dados obtidos por um aluno para a concentração total de iodo dissolvido em soluções saturadas com $PbI_2(s)$ na presença de KNO_3 adicionado. O iodo dissolvido se acha presente como íon iodeto (I^-) ou iodeto ligado ao Pb^{2+}. O iodo dissolvido foi determinado pela adição de nitrito, que converte iodeto em iodo (I_2):

$$\underset{\text{Iodeto (incolor)}}{2I^-} + \underset{\text{Nitrito}}{2NO_2^-} + 4H^+ \longrightarrow \underset{\text{Iodo (marrom-alaranjado)}}{I_2(aq)} + \underset{\text{Óxido nítrico}}{2NO} + 2H_2O$$

$$K = 5 \times 10^{15}$$

Apenas o produto I_2 é colorido, de modo que ele pode ser determinado por sua absorção na região do visível. Para obter os dados da Tabela 12-1 um excesso de $PbI_2(s)$ foi agitado com várias concentrações de KNO_3. As soluções

foram então centrifugadas e o líquido claro sobrenadante foi removido para análise pela reação com nitrito.

Admitindo que as únicas espécies dissolvidas eram Pb^{2+} e I^- e levando em consideração os coeficientes de atividade, as pessoas que determinaram as concentrações de iodo dissolvido calcularam o produto de solubilidade do PbI_2 como $1{,}64 \times 10^{-8}$. Esse número é maior do que o valor $7{,}9 \times 10^{-9}$ no Apêndice A, porque não se levaram em conta espécies como PbI^+, $PbI_2(aq)$, PbI_3^- e $PbOH^+$.

(a) Escreva a reação química que produz $PbOH^+$ e proponha um experimento para determinar a concentração desta espécie usando um peagâmetro.

(b) Não consigo pensar em uma maneira de distinguir a espécie PbI^+ de I^- com base na determinação do iodo total dissolvido. Você pode propor outro tipo de experimento para medir a constante de equilíbrio para a formação de PbI^+?

12-41. Usamos a aproximação de que o coeficiente de atividade (γ) de uma molécula neutra é 1,00. Uma relação mais exata é $\log \gamma = k\mu$, onde μ é a força iônica e $k \approx 0{,}11$ para NH_3 e CO_2, e $k = 0{,}2$ para moléculas orgânicas. Usando os coeficientes de atividade para HA, A^- e H^+, preveja o quociente

$$\frac{[H^+][A^-]/[HA] \text{ (em } \mu = 0{,}1 \text{ M)}}{[H^+][A^-]/[HA] \text{ (em } \mu = 0 \text{ M)}}$$

para o ácido benzoico ($C_6H_5CO_2H$). O quociente experimental é $0{,}63 \pm 0{,}03$.[5]

Notas e Referências

1. A fonte primária das constantes de equilíbrio para trabalhos rigorosos é a base de dados computacionais compilados por A. E. Martell, R. M. Smith e R. J. Motekaitis, *NIST Critical Selected Stability Constants of Metal Complexes*, NIST Standard Reference Database 46, Gaithersburg, MD, 2001.

2. D. R. Driscol, *J. Chem. Ed.* **1979**, *56*, 603. Veja também R. W. Ramette, *J. Chem. Ed.* **1963**, *40*, 252.

3. Para uma abordagem geral com o uso de planilhas para calcular a solubilidade de sais nos quais o ânion e o cátion podem reagir com a água, veja J. L. Guiñón, J. Garcia-Antón e V. Pérez-Herranz, *J. Chem. Ed.* **1999**, *76*, 1157.

4. R. B. Martin, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 204.

5. E. Koort, P. Gans, K. Herodes, V. Pihl e I. Leito, *Anal. Bional. Chem.* **2006**, *385*, 1124.

Leitura Suplementar

W. B. Guenther, *Unified Equilibrium Calculations* (New York: Wiley, 1991).

J. N. Butler, *Ionic Equilibrium: Solubility and pH Calculations* (New York: Wiley, 1998).

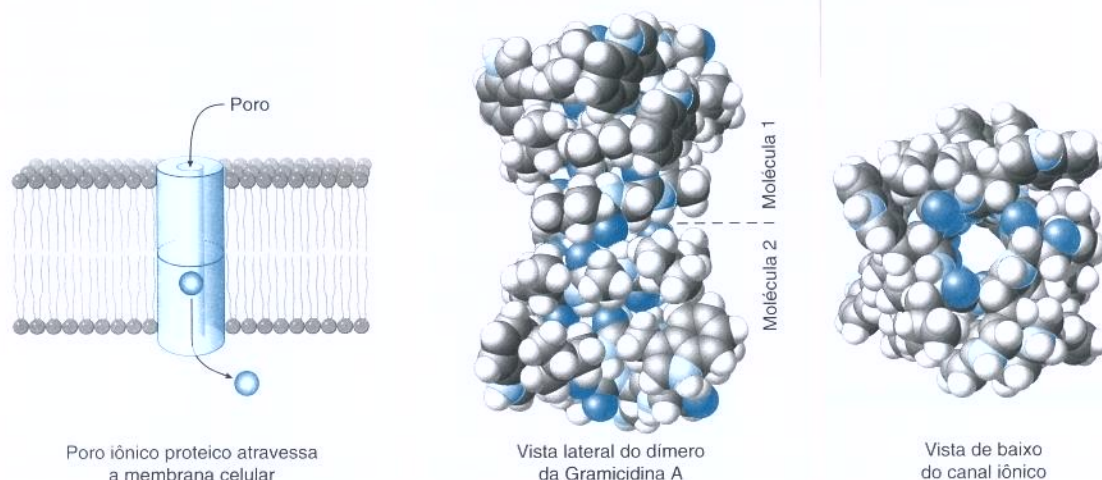
A. Martell and R. Motekaitis, *Determination and Use of Stability Constants* (New York: VCH Publishers, 1992).

M. Meloun, *Computation of Solution Equilibria* (New York: Wiley, 1988).

Natureza dos Canais Iônicos

Poro iônico proteico atravessa a membrana celular

Vista lateral do dímero da Gramicidina A

Vista de baixo do canal iônico

À esquerda e ao centro: duas moléculas de gramicidina A associadas para atravessar uma membrana celular. *À direita*: Vista axial mostrando o canal iônico. [Estruturas de B. Roux, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 366; baseado na ressonância magnética nuclear em estado sólido. Esquema à esquerda de L. Stryer, *Biochemistry*, 4th ed. (New York: W. H. Freeman, 1995).]

A gramicidina A é um antibiótico que mata células tornando suas membranas permeáveis aos íons Na^+ e K^+. A gramicidina A é constituída de 15 aminoácidos torcidos em forma de uma hélice, formando ao centro um canal de 0,4 nm de diâmetro. O canal é revestido por grupos amida polares e o lado externo da gramicidina é coberto por hidrocarbonetos apolares. Os grupos *polares* têm regiões positivas e negativas que atraem moléculas das vizinhanças através de forças eletrostáticas. Os grupos *apolares* não são carregados e são solúveis na membrana celular apolar.

O=C—N—H

Grupo amida

Os cátions metálicos são ditos *hidrofílicos* ("gostam da água"), pois se dissolvem na água. As membranas celulares são descritas como *hidrofóbicas* ("odeiam a água"), pois não se dissolvem na água. A gramicidina A se aloja na membrana celular por que a parte externa da molécula é hidrofóbica. Os íons Na^+ e K^+ passam através de cada poro hidrofílico numa razão de 10^7 íons/s. O poro exclui ânions e cátions mais carregados.

Parte do Prêmio Nobel em Química de 2003 foi dado a Roderick MacKinnon pela elucidação da estrutura dos canais de potássio, que permitiam a passagem seletiva do K^+ através das membranas celulares, tais como as dos nervos. Ao contrário dos canais de Gramicidina A, os canais de potássio são seletivos para os íons K^+ em detrimento dos íons Na^+. Os átomos de oxigênio das amidas da cadeia principal da proteína que forma o canal são precisamente espaçados para trocar água de hidratação de $K(H_2O)_6^+$. Há uma pequena troca de energia quando K^+ hidratado libera H_2O e se liga ao interior do canal. O espaçamento dos oxigênios das amidas é muito grande, 0,04 nm maior, para deslocar H_2O de $Na(H_2O)_6^+$. O Na^+ hidratado permanece do lado de fora do canal, enquanto o K^+ hidratado libera H_2O e se liga ao interior do canal. O K^+ passa em uma razão de 10^8 íons/s por canal – 100 vezes mais rápido do que o Na^+.

CAPÍTULO 16

Titulações Redox

As reações de oxirredução estão sempre presentes. Grande parte da transferência de energia que ocorre nos organismos vivos acontece através de reações redox, em processos como a fotossíntese e o metabolismo dos alimentos. Em engenharia ambiental vimos, no início do Capítulo 14, como o *agente redutor* Fe(0) pode ser usado na remediação de poluentes do subsolo. Inversamente, o potente *agente oxidante* Fe(VI), presente no FeO_4^{2-}, destrói outros poluentes (Figura 17-2). Por exemplo, o íon tiocianato (SCN^-) oriundo de processos fotográficos, da separação de metais, de galvanoplastia e da produção de coque é oxidado pelo Fe(VI) a SO_4^{2-}, que é um produto benigno para o ambiente.

Em química analítica, uma **titulação redox** é baseada em uma reação de oxirredução entre analito e titulante. Os oxidantes mais comuns em química analítica incluem o iodo (I_2), o permanganato (MnO_4^-), o Ce(IV) e o dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$). Titulações com agentes redutores tais como Fe^{2+} (íon ferroso) e Sn^{2+} (íon estanoso) são menos comuns porque as soluções da maioria dos agentes redutores necessitam de proteção contra o ar para evitar a reação com o O_2.

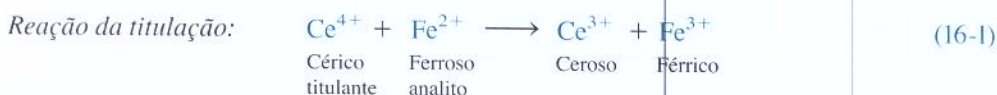
O Boxe 16-1 explica como o dicromato é utilizado para medir a *demanda química de oxigênio* em análises ambientais.

16-1 Teoria das Titulações Redox

Considere a titulação de ferro(II) com uma solução-padrão de cério(IV), que pode ser monitorada potenciometricamente conforme mostrado na Figura 16-1. A reação da titulação é

Reação da titulação:

$$\underset{\text{Cérico titulante}}{Ce^{4+}} + \underset{\text{Ferroso analito}}{Fe^{2+}} \longrightarrow \underset{\text{Ceroso}}{Ce^{3+}} + \underset{\text{Férrico}}{Fe^{3+}} \qquad (16\text{-}1)$$

A *reação de titulação* avança para o término após cada adição de titulante. A constante de equilíbrio é dada pela Equação 14-21: $K = 10^{nE°/0{,}05916}$ a 25°C.

para a qual $K \approx 10^{16}$ em $HClO_4$ 1 M. Cada mol de íon cérico oxida 1 mol de íon ferroso de forma rápida e quantitativa. A reação da titulação forma uma mistura de Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{2+} e Fe^{3+} no béquer da Figura 16-1.

Para acompanhar o curso da reação usamos um eletrodo indicador de Pt e um eletrodo de referência de calomelano saturado (ou outro eletrodo de referência). No *eletrodo indicador de Pt* existem *duas* reações que avançam para o equilíbrio:

Meia-reação do eletrodo indicador: $$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E° = 0{,}767 \text{ V} \qquad (16\text{-}2)$$

Meia-reação do eletrodo indicador: $$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E° = 1{,}70 \text{ V} \qquad (16\text{-}3)$$

Os equilíbrios 16-2 e 16-3 são ambos estabelecidos no eletrodo de Pt.

Os potenciais citados aqui são potenciais formais que são válidos em $HClO_4$ 1 M.

Vamos calcular agora como a diferença de potencial da célula eletroquímica varia quando o Fe^{2+} é titulado com o Ce^{4+}. A curva de titulação tem três regiões distintas.

Boxe 16-1 Análise Ambiental de Carbono e Demanda de Oxigênio

Os efluentes industriais são parcialmente caracterizados e controlados tomando-se como base os seus teores de carbono ou sua demanda de oxigênio. O *carbono total* (CT) é definido pela quantidade de CO_2 produzida quando a amostra é completamente oxidada pela combustão:

Análise de carbono total: todo carbono $\xrightarrow[\text{catalisador}]{O_2/900°C}$ CO_2

A Prancha 11, no encarte em cores, apresenta um método fotoquímico para oxidar todo o carbono a CO_2 sem a necessidade da alta temperatura necessária na combustão com O_2.

O carbono total inclui o material orgânico dissolvido (denominado *carbono orgânico total*, COT) e o CO_3^{2-} e HCO_3^- dissolvidos (denominados *carbono inorgânico*, CI). Por definição, CT = COT + CI. Para distinguir o COT do CI, o pH de uma amostra recém-obtida é diminuído abaixo de 2 para converter o CO_3^{2-} e o HCO_3^- em CO_2, que é removido da solução por (borbulhamento de) uma corrente de N_2. Após a remoção do CI, a análise por combustão do material remanescente fornece o valor do COT. O valor do CI é a diferença entre os dois experimentos.

O COT é largamente utilizado para determinar a observância aos limites de descarga estabelecidos por lei. Águas residuais urbanas devem conter ~1 g de COT por litro. No outro extremo, a água de alta pureza requerida na indústria de microeletrônica deve conter ~1 μg de COT por litro.

A *demanda total de oxigênio* (DTO) nos indica qual a quantidade de O_2 necessária para a combustão completa dos poluentes presentes em um efluente residual. Um volume de N_2 contendo uma quantidade conhecida de O_2 é misturado com a amostra, e é feita a combustão completa. O O_2 que não reagiu é medido por um eletrodo de Clark (Figura 17-3). Este experimento é sensível ao estado de oxidação das espécies presentes no efluente. Por exemplo, a ureia, $(NH_2)_2C{=}O$, consome cinco vezes mais O_2 do que o ácido fórmico. Espécies como NH_3 e H_2S também contribuem para a DTO.

Os poluentes podem ser oxidados por refluxo com dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$). A *demanda química de oxigênio* (DQO) é definida como o O_2 que é quimicamente equivalente ao $Cr_2O_7^{2-}$ consumido nesse processo. Cada íon $Cr_2O_7^{2-}$ consome 6e⁻ (para formar $2Cr^{3+}$), e cada molécula de O_2 consome 4e⁻ (para formar duas moléculas de H_2O). Portanto, para este cálculo 1 mol de $Cr_2O_7^{2-}$ é quimicamente equivalente a 1,5 mol de O_2. A análise de DQO é feita através do refluxo da amostra de água poluída, por 2 h, com um excesso de solução-padrão de $Cr_2O_7^{2-}$ em solução de H_2SO_4 contendo Ag^+ como catalisador. O $Cr_2O_7^{2-}$ que não reagiu é determinado pela titulação com solução-padrão de Fe^{2+} ou por espectrofotometria. Diversas autorizações para o funcionamento de atividades industriais são especificadas em termos da análise de DQO de seus efluentes.

A *demanda bioquímica de oxigênio* (DBO) é definida como o O_2 necessário para a degradação biológica de matéria orgânica por microrganismos. O ensaio é feito incubando-se, em um recipiente fechado, sem espaços ocupados por ar, uma quantidade da amostra de efluente por cinco dias, a

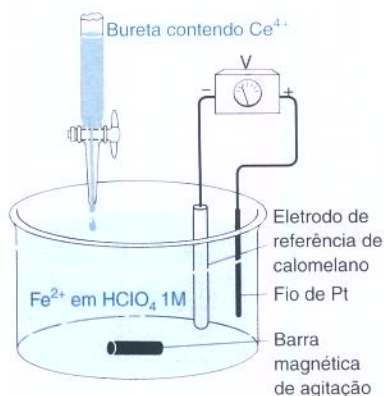



Figura 16-1 Montagem para a titulação potenciométrica de Fe^{2+} com Ce^{4+}.

E_+ é o potencial do eletrodo de Pt conectado ao terminal positivo do potenciômetro na Figura 16-1. E_- é o potencial do eletrodo de referência de calomelano conectado ao terminal negativo.

Para a Reação 16-2, $E_+ = E°$ para o par $Fe^{3+}|Fe^{2+}$ quando $V = \frac{1}{2}V_e$.

Região 1: Antes do Ponto de Equivalência

Assim que cada alíquota de Ce^{4+} é adicionada, a reação de titulação 16-1 consome o Ce^{4+} e cria um número igual de mols de Ce^{3+} e de Fe^{3+}. Antes do ponto de equivalência, o excesso de Fe^{2+} que não reagiu permanece em solução. Portanto, podemos determinar as concentrações de Fe^{2+} e de Fe^{3+} sem nenhuma dificuldade. Por outro lado, não podemos determinar a concentração de Ce^{4+} sem resolver um pequeno problema de equilíbrio. Como as quantidades de Fe^{2+} e de Fe^{3+} são conhecidas, é *conveniente* calcular a diferença de potencial da célula eletroquímica utilizando a Reação 16-2 em vez da Reação 16-3.

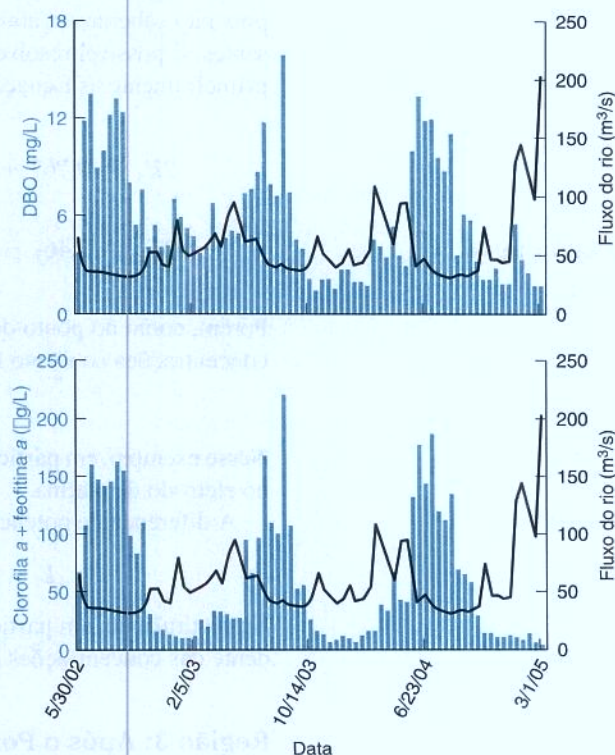
$$E = E_+ - E_- = \left[0{,}767 - 0{,}059\ 16 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)\right] - 0{,}241 \qquad (16\text{-}4)$$

Potencial formal para a redução do Fe^{3+} em solução de $HClO_4$ 1 M (↑ 0,767); Potencial do eletrodo de calomelano saturado (↑ 0,241)

$$E = 0{,}526 - 0{,}059\ 16 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) \qquad (16\text{-}5)$$

Um ponto especial é alcançado antes do ponto de equivalência. Quando o volume de titulante é metade da quantidade necessária para se atingir o ponto de equivalência ($V = \frac{1}{2}V_e$), as concentrações de Fe^{3+} e de Fe^{2+} são iguais. Nesse caso, o termo logarítmico é 0, e $E_+ = E°$ para o par $Fe^{3+}|Fe^{2+}$. *O ponto em que $V = \frac{1}{2}V_e$ é semelhante ao ponto, em uma titulação ácido-base, em que $pH = pK_a$ quando $V = \frac{1}{2}V_e$.*

20°C, no escuro, enquanto os microrganismos metabolizam os compostos orgânicos presentes no efluente. O teor de O_2 dissolvido na solução é medido antes e depois da incubação. A diferença é a DBO,[1] que também mede espécies como HS^- e Fe^{2+} que podem estar presentes na água. Inibidores são adicionados para prevenir a oxidação de espécies de nitrogênio como a NH_3.

O Rio San Joaquin é um sistema aquático ecologicamente sensível que desemboca na Baía de São Francisco. O O_2 dissolvido no rio frequentemente diminui para < 5 mg/L no verão e no outono, inibindo a migração rio acima do salmão e estressando ou matando organismos aquáticos. Os gráficos mostram a correlação entre a DBO elevada e altos níveis de algas. Microrganismos consomem as algas e, no processo, consomem o O_2 do rio. Cada grama de carbono encontrado nas algas está associado a 0,177 g de nitrogênio presente nas algas. A oxidação de algas numa concentração de 1mg/L a CO_2 e NO_3^- consome 3,4 mg de O_2/L. As algas se reproduzem largamente em função da oferta de nutrientes nitrogenados e fosforados provenientes dos fertilizantes que chegam ao rio, oriundos dos efluentes da produção agrícola. Possíveis estratégias para aumentar o O_2 dissolvido no rio são a diminuição do fluxo de nutrientes para o rio e a diminuição de fontes de proliferação de algas rio acima.

DBO e algas na parte baixa do rio San Joaquin, em Mossdale, Califórnia, EUA. Clorofila *a* e feofitina *a* (que é um produto de degradação da clorofila *a*) extraídas do rio são medidores equivalentes para a quantidade de algas. [De E. C. Volkmar e R. A. Dahlgren, *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, *40*, 5653.]

Região 2: No Ponto de Equivalência

Nesse ponto, a quantidade de Ce^{4+} adicionada foi exatamente suficiente para reagir com todo o Fe^{2+} presente. Praticamente todo o cério se encontra na forma de Ce^{3+} e praticamente todo o ferro se encontra na forma de Fe^{3+}. Quantidades mínimas de Ce^{4+} e de Fe^{2+} estão presentes no equilíbrio. A partir da estequiometria da Reação 16-1, podemos dizer que

$$[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}] \quad (16\text{-}6)$$
$$[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}] \quad (16\text{-}7)$$

Para compreender porque as Equações 16-6 e 16-7 são verdadeiras, imaginemos que *todo* o cério e o ferro foram convertidos em Ce^{3+} e Fe^{3+}. Como estamos no ponto de equivalência, $[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$. Agora deixemos a Reação 16-1 caminhar para o equilíbrio:

$$Fe^{3+} + Ce^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Ce^{4+} \quad (16\text{-}8, \text{ inverso da Reação 16-1})$$

Se uma pequena quantidade do Fe^{3+} voltar para Fe^{2+}, um número de mols igual de Ce^{4+} tem que ser produzido. Então, $[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$.

Em qualquer instante, *ambas* as Reações 16-2 e 16-3 estão em equilíbrio no eletrodo de Pt. No ponto de equivalência é *conveniente* usar ambas as reações para determinar a diferença de potencial da célula eletroquímica. As equações de Nernst são:

No ponto de equivalência usamos ambas as Reações 16-2 e 16-3 para calcular a diferença de potencial da célula eletroquímica. Trata-se, a rigor, apenas de uma conveniência algébrica.

$$E_+ = 0{,}767 - 0{,}059\ 16 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) \quad (16\text{-}9)$$

$$E_+ = 1{,}70 - 0{,}059\ 16 \log\left(\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}\right) \quad (16\text{-}10)$$

Estamos no seguinte ponto: as Equações 16-9 e 16-10 constituem, cada uma delas, uma relação algébrica válida. Entretanto, nenhuma delas isoladamente nos permite encontrar E_+, pois não sabemos exatamente quais são as pequenas concentrações de Fe^{2+} e de Ce^{4+} presentes. É possível resolver as quatro equações simultâneas 16.6, 16.7, 16.9 e 16-10 *somando* primeiramente as Equações 16-9 e 16-10:

$$2E_+ = 0{,}767 + 1{,}70 - 0{,}059\ 16 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) - 0{,}059\ 16 \log\left(\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}\right)$$

log a + log b = log ab

$$2E_+ = 2{,}46_7 - 0{,}059\ 16 \log\left(\frac{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]}\right)$$

Porém, como no ponto de equivalência $[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$ e $[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$, o quociente entre as concentrações no termo logarítmico é unitário. Portanto, o logaritmo é 0 e

$$2E_+ = 2{,}46_7\ \text{V} \Rightarrow E_+ = 1{,}23\ \text{V}$$

Nesse exemplo, em particular, E_+ é a média dos potenciais-padrão para as duas meias-reações no eletrodo de platina.

A diferença de potencial da célula eletroquímica é

$$E = E_+ - E(\text{calomelano}) = 1{,}23 - 0{,}241 = 0{,}99\ \text{V} \quad (16\text{-}11)$$

Nessa titulação, em particular, a diferença de potencial no ponto de equivalência é independente das concentrações e dos volumes dos reagentes.

Região 3: Após o Ponto de Equivalência

Após V_e, usamos a Reação 16-3, pois conhecemos $[Ce^{3+}]$ e $[Ce^{4+}]$. Não é conveniente usar a Reação 16-2, pois não conhecemos $[Fe^{2+}]$, que foi "consumida".

Agora praticamente todos os átomos de ferro estão na forma de Fe^{3+}. O número de mols de Ce^{3+} é igual ao número de mols de Fe^{3+}, e existe um excesso conhecido de Ce^{4+} que não reagiu. Como conhecemos $[Ce^{3+}]$ e também $[Ce^{4+}]$, é *conveniente* utilizar a Reação 16-3 para descrever a química no eletrodo de Pt:

$$E = E_+ - E(\text{calomelano}) = \left[1{,}70 - 0{,}059\ 16 \log\left(\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}\right)\right] - 0{,}241 \quad (16\text{-}12)$$

No ponto especial em que $V = 2V_e$, $[Ce^{3+}] = [Ce^{4+}]$ e $E_+ = E°(Ce^{4+} | Ce^{3+}) = 1{,}70$ V.

Antes do ponto de equivalência a diferença de potencial no eletrodo indicador se estabiliza bem próximo ao valor $E = E_+ - E(\text{calomelano}) \approx E°(Fe^{3+} | Fe^{2+}) - 0{,}241$ V = 0,53 V. Após o ponto de equivalência, a diferença de potencial se torna mais próxima de $E \approx E°(Ce^{4+} | Ce^{3+}) - 0{,}241$ V = 1,46 V. No ponto de equivalência há um rápido aumento na diferença de potencial.

Exemplo Titulação Redox Potenciométrica

Suponha que titulemos 100,0 mL de uma solução de Fe^{2+} 0,050 0 M com uma solução de Ce^{4+} 0,100 M usando a célula eletroquímica da Figura 16-1. O ponto de equivalência é atingido quando $V_{Ce^{4+}} = 50{,}0$ mL, porque o Ce^{4+} é duas vezes mais concentrado que o Fe^{2+}. Calcule a diferença de potencial da célula eletroquímica quando se adicionaram 36,0; 50,0 e 63,0 mL.

SOLUÇÃO

Em 36,0 mL: o valor de 36,0/50,0 corresponde à fração do caminho percorrido até o ponto de equivalência. Portanto, 36,0/50,0 do ferro estão na forma de Fe^{3+} e 14,0/50,0 estão na forma de Fe^{2+}. Substituindo o valor $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 14{,}0/36{,}0$ na Equação 16-5, temos $E = 0{,}550$ V.

Em 50,0 mL: a Equação 16-11 nos diz que a diferença de potencial da célula eletroquímica no ponto de equivalência é 0,99 V para esta titulação em particular, independentemente das concentrações dos reagentes.

Em 63,0 mL: os primeiros 50,0 mL de cério foram transformados em Ce^{3+}. Como foram adicionados 13,0 mL de Ce^{4+} em excesso, teremos, na Equação 16-12, $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}] = 50{,}0/13{,}0$, o que corresponde a um valor de $E = 1{,}424$ V.

Teste a Você Mesmo Calcule E em 37,0 e 64,0 mL. As suas respostas fazem sentido em comparação com os valores encontrados em 36,0 e 63,0 mL? (**Resposta:** 0,553 V, 1,426 V)

A Forma das Curvas de Titulação Redox

Figura 16-2 *Linha contínua:* curva teórica para a titulação de 100,0 mL de solução de Fe^{2+} 0,050 0 M com solução de Ce^{4+} 0,100 M em $HClO_4$ 1 M. Não podemos calcular o potencial para zero de titulante, mas podemos começar os cálculos com um pequeno volume, tal como 0,1 mL. *Linha tracejada:* curva teórica para a titulação de 100,0 mL de solução de Fe^{2+} 0,050 0 M com solução de Tl^{3+} 0,050 0 M em $HClO_4$ 1 M.

Os cálculos descritos anteriormente permitem a representação gráfica da curva de titulação para a Reação 16-1 na Figura 16-2, que mostra a diferença de potencial em função do volume de titulante adicionado. O ponto de equivalência é caracterizado por um crescimento abrupto da diferença de potencial. O valor calculado de E_+ em $\frac{1}{2}V_e$ é o potencial formal do par $Fe^{3+}|Fe^{2+}$, pois o quociente $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ é unitário nesse ponto. A diferença de potencial calculada em qualquer ponto dessa titulação depende apenas da *razão entre as concentrações* dos reagentes; suas *concentrações absolutas* não têm nenhum efeito nos cálculos desse exemplo. Isso nos leva a esperar, portanto, que a curva na Figura 16-2 não seria alterada se ambos os reagentes fossem diluídos por um fator de 10.

A forma da curva da Figura 16-2 é essencialmente independente das concentrações do analito e do titulante. A curva contínua é simétrica próximo ao V_e porque a estequiometria da reação de titulação é 1:1.

A diferença de potencial no volume de titulante zero não pode ser calculada porque não sabemos quanto de Fe^{3+} está presente. Caso $[Fe^{3+}] = 0$, a diferença de potencial calculada pela Equação 16-9 seria $-\infty$. Na realidade, tem que existir algum Fe^{3+} em cada reagente, ou como impureza ou pela oxidação de Fe^{2+} pelo oxigênio atmosférico. Em qualquer caso, a diferença de potencial não pode ser inferior à necessária para reduzir o solvente ($H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-$).

Para a Reação 16-1, a curva de titulação na Figura 16-2 é simétrica próximo ao ponto de equivalência, pois a estequiometria da reação é 1:1. Para a oxidação do Fe(II) pelo Tl(III)

$$2Fe^{2+} + Tl^{3+} \longrightarrow 2Fe^{3+} + Tl^{+} \qquad (16\text{-}13)$$

a curva tracejada na Figura 16-2 não é simétrica em torno do ponto de equivalência, pois a relação estequiométrica entre os reagentes é 2:1, e não 1:1. Ainda assim, a curva apresenta uma subida tão acentuada, na região próxima ao ponto de equivalência, que o erro é desprezível se o centro da região de subida acentuada for considerado como o ponto final. A Demonstração 16-1 nos mostra um exemplo de uma curva de titulação assimétrica, cuja forma depende também do pH do meio reacional.

A variação de potencial próximo ao ponto de equivalência para a curva tracejada na Figura 16-2 é menor do que a variação de potencial para a curva contínua porque o Tl^{3+} é um agente oxidante mais fraco do que o Ce^{4+}. Resultados mais nítidos são obtidos com agentes oxidantes e redutores mais fortes. A mesma regra se aplica a titulações ácido-base, onde titulações com ácidos fortes ou bases fortes têm inflexões mais acentuadas no ponto de equivalência.

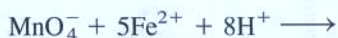
Não escolhemos um ácido fraco para titular uma base fraca, pois a inflexão em V_e não será muito bem definida.

Pergunte a Você Mesmo

16-A. 20,0 mL de uma solução de Sn^{2+} 0,005 00 M em HCl 1 M foram titulados com solução 0,020 0 M de Ce^{4+}, formando Sn^{4+} e Ce^{3+}. Qual é o potencial (contra o E.S.C.) nos seguintes valores de volume adicionado de Ce^{4+}: 0,100; 1,00; 5,00; 9,50; 10,00; 10,10 e 12,00 mL? Esboce a curva de titulação.

Demonstração 16-1 Titulação Potenciométrica do Fe^{2+} com MnO_4^-

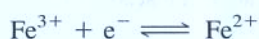
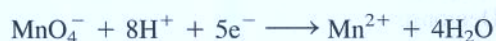
A titulação de Fe^{2+} com $KMnO_4$ ilustra muito bem os princípios das titulações potenciométricas.

$$\underset{\text{Titulante}}{MnO_4^-} + \underset{\text{Analito}}{5Fe^{2+}} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O \qquad \text{(A)}$$

Dissolvemos 0,60 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \times 6H_2O$ (MF 392,14; 1,5 mmol) em 400 mL de solução de H_2SO_4 1 M. Titulamos a solução, sob boa agitação, com uma solução de $KMnO_4$ 0,02 M ($V_e \approx 15$ mL), utilizando eletrodos de platina e de calomelano saturado, com um medidor de pH como potenciômetro. O soquete de referência do medidor de pH é o terminal negativo de entrada. Antes de começar a titulação calibramos o medidor, conectando os dois soquetes de entrada com um fio e ajustando a escala de milivolts do medidor de pH para o valor 0.

A demonstração é mais significativa quando calculamos alguns pontos da curva de titulação teórica antes de realizar o experimento. Podemos, então, comparar os resultados teóricos com os experimentais. É importante também observar a coincidência entre os pontos finais potenciométrico e visual.

Questão O permanganato de potássio é púrpura, e todas as outras espécies nessa titulação são incolores (ou muito pouco coloridas). Que mudança de cor é esperada no ponto de equivalência?

Para calcular os pontos na curva de titulação teórica usamos as seguintes meias-reações:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E° = 0{,}68 \text{ V em } H_2SO_4 \text{ 1 M} \qquad \text{(B)}$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E° = 1{,}507 \text{ V} \qquad \text{(C)}$$

Antes do ponto de equivalência os cálculos são semelhantes aos da Seção 16-1 para a titulação do Fe^{2+} pelo Ce^{4+}, mas $E° = 0{,}68$ V. Após o ponto de equivalência podemos encontrar o potencial usando a Reação C. Por exemplo, suponha que estamos titulando 0,400 L de uma solução de Fe^{2+} 3,75 mM com uma solução de $KMnO_4$ 0,020 0 M. Pela estequiometria da Reação A o ponto de equivalência é $V_e = 15{,}0$ mL. Quando adicionamos 17,0 mL de $KMnO_4$, as concentrações das espécies na Reação C são $[Mn^{2+}] = 0{,}719$ mM, $[MnO_4^-] = 0{,}095\,9$ mM e $[H^+] = 0{,}959$ M (desprezando a pequena quantidade de H^+ consumida na titulação). A diferença de potencial da célula eletroquímica é

$$E = E_+ - E(\text{calomelano})$$
$$= \left[1{,}507 - \frac{0{,}059\,16}{5}\log\left(\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}\right)\right] - 0{,}241$$
$$= \left[1{,}507 - \frac{0{,}059\,16}{5}\log\left(\frac{7{,}19 \times 10^{-4}}{(9{,}59 \times 10^{-5})(0{,}959)^8}\right)\right] - 0{,}241 = 1{,}254 \text{ V}$$

Para calcular o potencial no ponto de equivalência somamos as equações de Nernst para as Reações B e C, como fizemos na Seção 16-1 para as reações do cério e do ferro. Entretanto, antes de fazer isso multiplicaremos a equação do permanganato por 5, de forma que possamos somar os termos logarítmicos:

$$E_+ = 0{,}68 - 0{,}059\,16 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)$$
$$5E_+ = 5\left[1{,}507 - \frac{0{,}059\,16}{5}\log\left(\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}\right)\right]$$

Podemos agora somar as duas equações, obtendo

$$6E_+ = 8{,}215 - 0{,}059\,16 \log\left(\frac{[Mn^{2+}][Fe^{2+}]}{[MnO_4^-][Fe^{3+}][H^+]^8}\right) \qquad \text{(D)}$$

Entretanto, a estequiométrica da reação de titulação A nos diz que no ponto de equivalência $[Fe^{3+}] = 5[Mn^{2+}]$ e $[Fe^{2+}] = 5[MnO_4^-]$. Substituindo esses valores na Equação D, temos

$$6E_+ = 8{,}215 - 0{,}059\,16 \log\left(\frac{[Mn^{2+}](5[MnO_4^-])}{[MnO_4^-](5[Mn^{2+}])[H^+]^8}\right)$$
$$= 8{,}215 - 0{,}059\,16 \log\left(\frac{1}{[H^+]^8}\right) \qquad \text{(E)}$$

Inserindo a concentração de $[H^+]$, que é (400/415)(1,00 M) = 0,964 M, encontramos

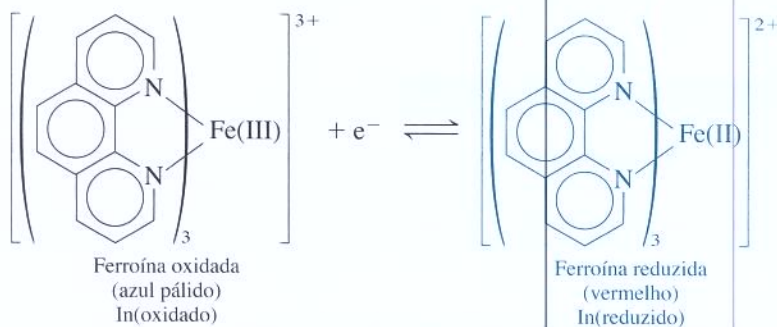
$$6E_+ = 8{,}215 - 0{,}059\,16 \log\left(\frac{1}{(0{,}964)^8}\right) \Rightarrow E_+ = 1{,}368 \text{ V}$$

A diferença de potencial da célula prevista em V_e é $E = E_+ - E(\text{calomelano}) = 1{,}368 - 0{,}241 = 1{,}127$ V.

16-2 Indicadores Redox

Um indicador (In) pode ser usado para a determinação do ponto final de uma titulação redox, da mesma maneira como um indicador pode ser busado nas titulações ácido-base. Um **indicador redox** muda de cor quando passa de seu estado oxidado para seu estado reduzido. Um indicador usual é a ferroína, cuja mudança de cor é de um azul-pálido (quase incolor) para vermelho.

$$\left[\left(\text{phen}\right)_3\text{Fe(III)}\right]^{3+} + e^- \rightleftharpoons \left[\left(\text{phen}\right)_3\text{Fe(II)}\right]^{2+}$$

Ferroína oxidada (azul pálido) In(oxidado) — Ferroína reduzida (vermelho) In(reduzido)

Para fazer a previsão da faixa de potencial ao longo da qual a cor do indicador mudará escrevemos inicialmente a equação de Nernst para o indicador.

$$\text{In(oxidado)} + ne^- \rightleftharpoons \text{In(reduzido)}$$

$$E = E^\circ - \frac{0{,}059\,16}{n}\log\frac{[\text{In(reduzido)}]}{[\text{In(oxidado)}]}$$

Da mesma forma que com indicadores ácido-base, a cor do In(reduzido) será observada quando

$$\frac{[\text{In(reduzido)}]}{[\text{In(oxidado)}]} \gtrsim \frac{10}{1}$$

e a cor do In(oxidado) será observada quando

$$\frac{[\text{In(reduzido)}]}{[\text{In(oxidado)}]} \lesssim \frac{1}{10}$$

A substituição desses quocientes na equação de Nernst para o indicador nos diz que a mudança de cor ocorrerá ao longo da faixa

Faixa de mudança de cor do indicador redox:

$$E = \left(E^\circ \pm \frac{0{,}059\,16}{n}\right) \text{volts} \quad (16\text{-}14)$$

Um indicador redox muda de cor ao longo de uma faixa de $\pm(59/n)$ mV, cujo centro se localiza no valor de E° para o indicador. n é o número de elétrons na meia-reação do indicador.

Para a ferroína, com $E^\circ = 1{,}147$ V (Tabela 16-1), esperamos que a mudança de cor ocorra na faixa aproximada de 1,088 V a 1,206 V em relação ao eletrodo-padrão de hidrogênio. Se em vez desse eletrodo-padrão for usado como referência um eletrodo de calomelano saturado, a faixa de transição do indicador será

$$\begin{pmatrix}\text{Faixa de transição do}\\ \text{indicador contra um eletrodo}\\ \text{de calomelano (E.C.S.)}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Faixa de transição}\\ \text{contra um eletrodo-padrão}\\ \text{de hidrogênio (E.P.H.)}\end{pmatrix} - E(\text{calomelano}) \quad (16\text{-}15)$$

$$= (1{,}088 \text{ a } 1{,}206) - (0{,}241)$$

$$= 0{,}847 \text{ a } 0{,}965 \text{ V (contra E.C.S.)}$$

A Figura 14-12 ajuda a entender a Equação 16-15.

A faixa de transição do indicador deve se sobrepor à região de subida acentuada da curva de titulação.

A ferroína seria, portanto, um indicador útil para curva contínua de titulação da Figura 16-2.

Quanto maior a diferença dos valores do potencial-padrão entre o titulante e o analito, maior será a inflexão no ponto de equivalência da curva de titulação. Uma titulação redox é normalmente possível de ser realizada se a diferença entre o analito e o titulante for $\geq 0{,}2$ V. Entretanto, o ponto final das titulações redox que possuem essa diferença de potencial não costuma ser muito acentuado, sendo bem mais facilmente detectado de modo potenciométrico. Se a diferença nos potenciais formais é $\geq 0{,}4$ V, então um indicador redox geralmente apresenta um ponto final satisfatório.

Pergunte a Você Mesmo

16-B. Qual seria o melhor indicador redox da Tabela 16-1 para a titulação de $Fe(CN)_6^{4-}$ com Tl^{3+} em HCl 1 M? (*Sugestão:* o potencial no ponto de equivalência tem que estar entre os potenciais para cada par redox.) Qual a mudança de cor que você procuraria observar?

16-3 Titulações Envolvendo Iodo

Titulações redox (Tabelas 16-2 e 16-3) estão disponíveis para muitos analitos com iodo (I_2, um agente oxidante moderado) ou iodeto (I^-, um agente redutor moderado).

Iodo como agente oxidante: $I_2(aq) + 2e^- \longrightarrow 2I^-$ (16-16)

Iodeto como agente redutor: $2I^- \longrightarrow I_2(aq) + 2e^-$ (16-17)

Por exemplo, a vitamina C em alimentos e a composição de supercondutores (apresentado na abertura deste capítulo) podem ser medidas com iodo. Quando um analito, com comportamento redutor, é titulado com o iodo (I_2), o método é conhecido como ***iodimetria***. Na ***iodometria***, um excesso de I^- é adicionado a um analito oxidante para produzir iodo, que é então titulado com uma solução-padrão de tiossulfato.

O I_2 é pouco solúvel em água (1,3 mM, a 20°C), mas sua solubilidade aumenta pela complexação com o íon iodeto:

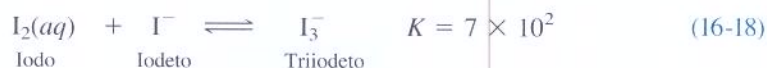
$$\underset{\text{Iodo}}{I_2(aq)} + \underset{\text{Iodeto}}{I^-} \rightleftharpoons \underset{\text{Triiodeto}}{I_3^-} \qquad K = 7 \times 10^2 \qquad (16\text{-}18)$$

Uma solução de I_3^- 0,05 M típica para uso em titulações é preparada pela dissolução de 0,12 mol de KI e 0,05 mol de I_2 em 1 L de água. Quando nos referimos ao uso do "iodo" como

Tabela 16-1 Indicadores redox

	Cor		
Indicador	Reduzido	Oxidado	$E°$
Fenossafranina	Incolor	Vermelho	0,28
Índigo tetrassulfonato	Incolor	Azul	0,36
Azul de metileno	Incolor	Azul	0,53
Difenilamina	Incolor	Violeta	0,75
4′-etóxi-2,4-diaminoazobenzeno	Vermelho	Amarelo	0,76
Ácido difenilaminossulfônico	Incolor	Vermelho-violeta	0,85
Ácido difenilbenzidinossulfônico	Incolor	Violeta	0,87
Tris(2,2′-bipiridina)ferro	Vermelho	Azul-pálido	1,120
Tris(1,10-fenantrolina)ferro (ferroína)	Vermelho	Azul-pálido	1,147
Tris(5-nitro-1,10-fenantrolina)ferro	Vermelho-violeta	Azul-pálido	1,25
Tris(2,2′-bipiridina)rutênio	Amarelo	Azul-pálido	1,29

Tabela 16-2 Titulações iodimétricas: titulações com iodo-padrão (na realidade, I_3^-)

Espécies analisadas	Reação de oxidação	Observações
SO_2	$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$ $H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	Adicionar SO_2 (ou H_2SO_3 ou HSO_3^- ou SO_3^{2-}) ao I_3^- padrão em excesso em ácido diluído e titular o I_3^- que não reagiu com uma solução-padrão de tiossulfato.
H_2S	$H_2S \rightleftharpoons S(s) + 2H^+ + 2e^-$	Adicionar H_2S a I_3^- em excesso em HCl 1 M e titular com tiossulfato.
Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}	$M^{2+} + H_2S \longrightarrow MS(s) + 2H^+$ $MS(s) \rightleftharpoons M^{2+} + S + 2e^-$	Precipitar e lavar o sulfeto metálico. Dissolver em HCl 3 M com excesso de solução-padrão de I_3^- e titular com tiossulfato.
Cisteína, glutationa, mercaptoetanol	$2RSH \rightleftharpoons RSSR + 2H^+ + 2e^-$	Titular o composto sulfidrila em pH entre 4 e 5 com I_3^-.
$H_2C{=}O$	$H_2CO + 3OH^- \rightleftharpoons HCO_2^- + 2H_2O + 2e^-$	Adicionar à amostra desconhecida excesso de I_3^- mais NaOH. Após 5 minutos, adicionar HCl e titular com tiossulfato.
Glicose (e outros açúcares redutores)	$RC(=O)H + 3OH^- \rightleftharpoons RCO_2^- + 2H_2O + 2e^-$	Adicionar à amostra desconhecida excesso de I_3^- mais NaOH. Após 5 minutos, adicionar HCl e titular com tiossulfato.

Tabela 16-3 Titulações iodométricas: titulação do iodo (na realidade, I_3^-) produzido pelo analito

Espécies analisadas	Reação	Observações
HOCl	$HOCl + H^+ + 3I^- \rightleftharpoons Cl^- + I_3^- + H_2O$	Reação em H_2SO_4 0,5 M.
Br_2	$Br_2 + 3I^- \rightleftharpoons 2Br^- + I_3^-$	Reação em ácido diluído.
IO_3^-	$2IO_3^- + 16I^- + 12H^+ \rightleftharpoons 6I_3^- + 6H_2O$	Reação em HCl 0,5 M.
IO_4^-	$2IO_4^- + 22I^- + 16H^+ \rightleftharpoons 8I_3^- + 8H_2O$	Reação em HCl 0,5 M.
O_2	$O_2 + 4Mn(OH)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4Mn(OH)_3$ $2Mn(OH)_3 + 6H^+ + 6I^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 2I_3^- + 6H_2O$	A amostra é tratada com Mn^{2+}, NaOH e KI. Após 1 minuto ela é acidificada com H_2SO_4 e o I_3^- é, então, titulado.
H_2O_2	$H_2O_2 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons I_3^- + 2H_2O$	Reação em H_2SO_4 1 M com NH_4MoO_3 como catalisador.
O_3[a]	$O_3 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons O_2 + I_3^- + H_2O$	Passar o O_3 por uma solução neutra de KI a 2% p/p. Adicionar H_2SO_4 e titular.
NO_2^-	$2HNO_2 + 2H^+ + 3I^- \rightleftharpoons 2NO + I_3^- + 2H_2O$	O óxido nítrico é removido (por borbulhamento de CO_2 gerado in situ) antes da titulação do I_3^-.
$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 3I^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} + I_3^-$	Reação em solução neutra. A seguir, acidificar e titular.
Cu^{2+}	$2Cu^{2+} + 5I^- \rightleftharpoons 2CuI(s) + I_3^-$	NH_4HF_2 é utilizado como tampão.
MnO_4^-	$2MnO_4^- + 16H^+ + 15I^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5I_3^- + 8H_2O$	Reação em HCl 0,1 M.
MnO_2	$MnO_2(s) + 4H^+ + 3I^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + I_3^- + 2H_2O$	Reação em H_3PO_4 0,5 M ou HCl.

a. O pH tem que ser ≥ 7 quando o O_3 é adicionado ao I^-. Em solução ácida cada O_3 produz 1,25 I_3^- e não 1 I_3^-. [N. V. Klassen, D. Marchington e H. C. E. McGowan, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 2921.]

titulante queremos dizer, de maneira genérica, que estamos usando uma solução de I_2 mais excesso de I^-. Um mol de I_2 é equivalente a um mol de I_3^-, de acordo com a Reação 16-18.

Goma de Amido como Indicador

A goma de amido é o melhor indicador que pode ser escolhido para essas titulações, pois forma um complexo de cor azul intensa com o iodo. A porção ativa da goma de amido é a amilose, um polímero do açúcar α-D-glicose (Figura 16-3). A estrutura do polímero é contorcida em forma de hélice, dentro da qual cadeias de I_6 (formados por $3I_2$) produzem uma cor azul intensa. Numa solução sem nenhuma outra espécie colorida é possível identificar a cor do I_3^- em uma concentração de ~5×10^{-6} M de I_3^-. Com a adição de goma de amido, o limite de detecção é ampliado em 10 vezes.

A goma de amido é biodegradável, de modo que deve ser preparada recentemente ou sua solução deve conter um conservante, como o HgI_2 ou o timol. O produto de hidrólise da goma de amido é a glicose, que é um agente redutor. Uma solução de goma de amido parcialmente hidrolisada pode ser uma fonte de erro em uma titulação redox.

Uma alternativa ao uso da goma de amido é a adição de uns poucos mililitros de *p*-xileno ao frasco de titulação, sob vigorosa agitação. Após cada adição de titulante próximo do ponto final, interromper a agitação por um tempo suficiente para examinar a cor do xileno. O I_2 é 400 vezes mais solúvel em *p*-xileno do que em água, e sua cor é facilmente detectada no xileno.

Em iod**i**metria (titulação *com* o I_3^-) podemos adicionar a goma de amido no início da titulação. A primeira gota de excesso de I_3^-, após o ponto de equivalência, faz a cor da solução mudar para azul escuro. Em iod**o**metria (titulação *do* I_3^-) o I_3^- está presente em toda a reação até o ponto de equivalência. *A goma de amido não deve ser adicionada à reação até imediatamente antes do ponto de equivalência*, que se detecta visualmente, pelo desvanecimento gradual do I_3^- (Prancha 12, no encarte em cores). Se não usarmos este procedimento, algum iodo sempre tende a ficar retido nas partículas de goma de amido após o ponto de equivalência ter sido alcançado.

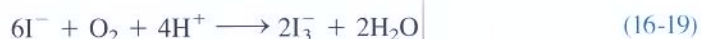
Preparação e Padronização de Soluções de I_3^-

Há uma razoável pressão de vapor de I_2, que é tóxico, acima do I_2 sólido e do I_3^- aquoso. Todos os frascos contendo I_2 ou I_3^- devem ser bem fechados e mantidos dentro de uma capela. Soluções contendo rejeitos de I_3^- não devem ser descartadas nas pias abertas do laboratório.

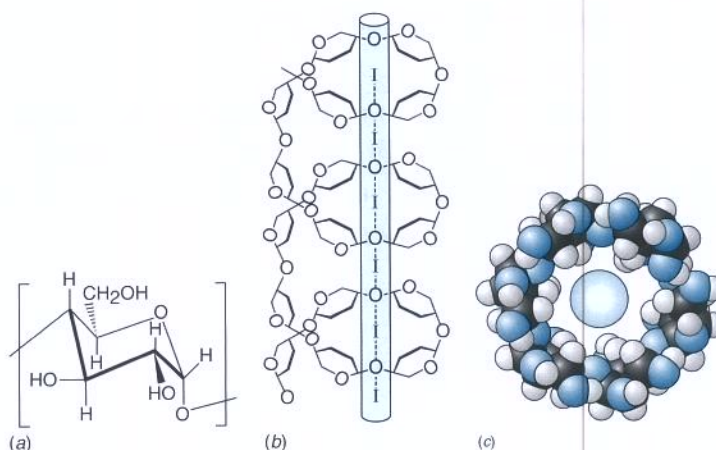
O triiodeto (I_3^-) é preparado dissolvendo-se o I_2 sólido em excesso de KI. O I_2 é raramente usado como padrão primário, pois alguma quantidade sublima (evapora) durante a pesagem. Em virtude disso, pesamos rapidamente uma quantidade aproximada de I_2 e a solução de I_3^- é padronizada com uma amostra pura do analito ou com As_4O_6 ou, ainda, com $Na_2S_2O_3$.

Soluções ácidas de I_3^- são instáveis, pois o excesso de I^- é lentamente oxidado pelo ar:

$$6I^- + O_2 + 4H^+ \longrightarrow 2I_3^- + 2H_2O \qquad (16\text{-}19)$$

Desproporcionamento significa que um elemento em estado de oxidação muda para o mesmo elemento nos estados de oxidação superior e inferior.

Em pH neutro a oxidação é desprezível na ausência de calor, luz e íons metálicos. Acima de pH 11 o iodo desproporciona em ácido hipoiodoso (HOI), iodato (IO_3^-) e iodeto.

Uma solução-padrão de I_3^- é feita pela adição de uma quantidade previamente pesada de iodato de potássio puro a um pequeno excesso de KI. A adição de excesso de um ácido forte (para alcançar pH ≈ 1) produz I_3^-:

Figura 16-3 (*a*) Estrutura da unidade monomérica da amilose encontrada na goma de amido. (*b*) No complexo goma de amido-iodo a cadeia do açúcar forma uma hélice em torno das unidades aproximadamente lineares de I_6. [V. T. Calabrese e A. Khan, *J. Polymer Sci.*, **1999**, *A37*, 2711.] (*c*) Vista superior da hélice da goma de amido. [Desenho de R. D. Hancock, Power Engineering, Salt Lake City.]

Boxe 16-2 Desinfetando Água Potável com Iodo

Muitos excursionistas usam iodo para desinfetar água de córregos e lagos, de modo a torná-la segura para ser bebida. O iodo é mais efetivo do que bombas de filtragem, que removem bactérias, mas não os vírus, uma vez que os vírus são pequenos o bastante para passarem pelo filtro. O iodo mata tudo na água.

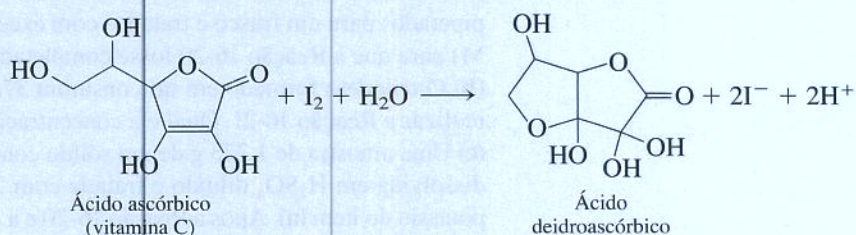
Quando vou acampar, carrego comigo um frasco de vidro de 60 mL, contendo água e alguns cristais grandes de iodo sólido, com uma tampa revestida de teflon. Os cristais mantêm a solução saturada com I_2. Mantenho o frasco dentro de dois sacos plásticos, um dentro do outro, para evitar que o vapor de I_2 ataque tudo na minha mochila.

Eu uso a tampa revestida com teflon para medir uma quantidade de líquido do frasco e adicioná-la a uma garrafa de 1 L de água de um córrego ou lago. O volume necessário de I_2 aquoso saturado pode ser visto na tabela presente neste boxe. Por exemplo, uso quatro tampas de solução de iodo, quando a temperatura do ar é cerca de 20°C, para adicionar aproximadamente 13 mL de desinfetante à minha garrafa de 1 L de água. É importante usar somente o líquido sobrenadante e não os cristais de iodo sólido, uma vez que iodo demais é prejudicial ao ser humano. Após aguardar 30 min para que o iodo mate qualquer criatura, a água é segura para se beber. Todas as vezes que eu uso a solução de I_2 reponho o frasco com água, de forma que o I_2 aquoso saturado esteja disponível na próxima parada de coleta de água.

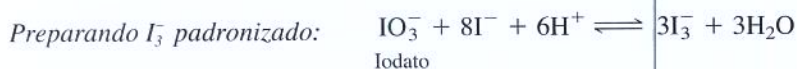
Receita para desinfecção de água potável

Temperatura do I2(*aq*) saturado	Volume para adicionar a 1 L
3°C (37°F)	20 mL
20°C (68°F)	13 mL
25°C (77°F)	12,5 mL
40°C (104°F)	10 mL

A vitamina C, um agente redutor presente em vários alimentos, reage rapidamente com I_2:

$$\text{Ácido ascórbico (vitamina C)} + I_2 + H_2O \longrightarrow \text{Ácido deidroascórbico} + 2I^- + 2H^+$$

Bebidas como refresco de laranja em pó Tang são acrescidos de vitamina C. *Não coloque Tang ou outros refrescos em pó ou sucos concentrados na água do córrego desinfetada até que o período de espera de 30 min tenha se passado.* Se você adicionar a bebida cedo demais ela consumirá o I_2 antes que a água seja desinfetada.

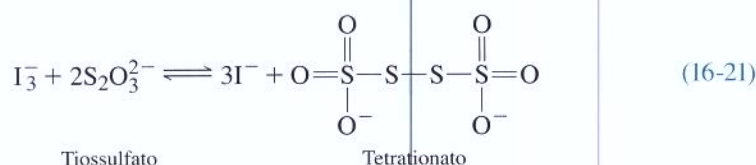
Preparando I_3^- padronizado:

$$\underset{\text{Iodato}}{IO_3^-} + 8I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_3^- + 3H_2O \quad (16\text{-}20)$$

O KIO_3 é um padrão primário para a geração de I_3^-.

Uma solução recentemente acidificada de iodato mais iodeto pode ser utilizada para padronizar soluções de tiossulfato. O I_3^- deve ser usado imediatamente, porque é rapidamente oxidado pelo ar. A única desvantagem do KIO_3 é sua baixa massa fórmula em relação ao número de elétrons que ele aceita. A pequena quantidade de KIO_3 acarreta um erro relativo de pesagem maior que o desejável no preparo de soluções.

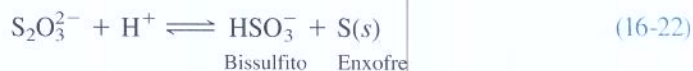
Utilização do Tiossulfato de Sódio

O tiossulfato de sódio é o titulante praticamente universal do iodo. Em pH < 9, o iodo oxida o tiossulfato a tetrationato:

$$I_3^- + \underset{\text{Tiossulfato}}{2S_2O_3^{2-}} \rightleftharpoons 3I^- + \underset{\text{Tetrationato}}{O{=}\overset{O}{\overset{\|}{S}}(O^-){-}S{-}S{-}\overset{O}{\overset{\|}{S}}(O^-){=}O} \quad (16\text{-}21)$$

Um mol de I_3^- na Reação 16-21 é equivalente a um mol de I_2. O I_2 e o I_3^- são intercambiáveis em função do equilíbrio $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$.

A forma mais comum do tiossulfato, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, não é suficientemente pura para ser um padrão primário. Para superar esse problema padronizamos o tiossulfato pela reação com uma solução de I_3^-, recentemente preparada a partir de KIO_3 mais KI.

Uma solução estável de $Na_2S_2O_3$ pode ser preparada dissolvendo-se o reagente em água destilada de alta pureza que tenha sido recentemente fervida. O CO_2 dissolvido promove o desproporcionamento do $S_2O_3^{2-}$:

$$\underset{}{S_2O_3^{2-}} + H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{Bissulfito}}{HSO_3^-} + \underset{\text{Enxofre}}{S(s)} \qquad (16\text{-}22)$$

e os íons metálicos catalisam a oxidação atmosférica do tiossulfato. As soluções de tiossulfato devem ser armazenadas no escuro com a adição de 0,1 g de Na_2CO_3 por litro de solução para manter o pH em uma faixa ótima. Três gotas de clorofórmio devem ser adicionadas a uma solução de tiossulfato para evitar o crescimento bacteriano. Embora uma solução ácida de tiossulfato seja instável, o reagente pode ser usado para titular iodo em solução ácida, pois a Reação 16-21 é mais rápida do que a Reação 16-22.

Pergunte a Você Mesmo

16-C. **(a)** Uma solução de iodato de potássio foi preparada dissolvendo-se 1,022 g de KIO_3 (MF 214,00) em um balão volumétrico de 500 mL. Então, 50,00 mL dessa solução foram pipetados para um frasco e tratados com excesso de KI (2 g) e de ácido (10 mL de H_2SO_4 0,5 M) para que a Reação 16-20 fosse completada. Quantos mols de I_3^- são formados na reação?
(b) O triiodeto formado em **(a)** consumiu 37,66 mL de solução de tiossulfato de sódio para realizar a Reação 16-21. Qual é a concentração da solução de tiossulfato de sódio?
(c) Uma amostra de 1,223 g de um sólido contendo ácido ascórbico e ingredientes inertes foi dissolvida em H_2SO_4 diluído e tratada com 2 g de KI e 50,00 mL da solução de iodato de potássio do item **(a)**. Após a Reação 16-20 e a reação com ácido ascórbico do Boxe 16-2 terem sido completadas, o triiodeto em excesso, não reagido, consumiu 14,22 mL da solução de tiossulfato de sódio do item **(b)** para titulação completa. Determine o número de mols de ácido ascórbico e a porcentagem ponderal do ácido ascórbico (MF 176,13) na amostra sólida.

Equações Importantes

Cálculos do potencial redox de titulação

Diferença de potencial da célula = $E_+ - E$(eletrodo de referência), onde E_+ é o potencial do eletrodo indicador

Antes do ponto de equivalência: analito está em excesso; usamos a equação de Nernst do analito para determinar o potencial do eletrodo indicador

No ponto de equivalência: somamos as equações de Nernst para o analito e para o titulante (com o mesmo número de elétrons) e usamos a estequiometria para cancelar muitos termos; caso necessário, usamos as concentrações conhecidas para calcular o termo logarítmico

Passado o ponto de equivalência: titulante está em excesso; usamos a equação de Nernst do titulante para determinar o potencial do eletrodo indicador

Faixa de mudança de cor do indicador redox

$$E = \left(E^\circ \pm \frac{0{,}059\ 16}{n}\right) \text{ volts}$$

n = número de elétrons na meia-reação do indicador

Termos Importantes

indicador redox

titulação redox

Problemas

16-1. Determine E^o e K para a reação de titulação 16-1 em $HClO_4$ 1 F a 25 °C.

16-2. Considere a titulação de Fe^{2+} com Ce^{4+} na Figura 16-2.
(a) Escreva uma reação balanceada da titulação.
(b) Escreva duas meias-reações diferentes para o eletrodo indicador.
(c) Escreva duas equações de Nernst para a reação global da célula eletroquímica.
(d) Calcule E para os seguintes volumes de Ce^{4+} adicionados: 10,0; 25,0; 49,0; 50,0; 51,0; 60,0 e 100,0 mL. Compare seus resultados com os da Figura 16-2.

16-3. Considere a titulação de 100,0 mL de solução de Ce^{4+} 0,010 0 M em $HClO_4$ 1 M, por uma solução de Cu^+ 0,040 0 M, formando Ce^{3+} e Cu^{2+}, usando eletrodos de Pt e de Ag|AgCl saturado.
(a) Escreva a reação balanceada da titulação.
(b) Escreva duas meias-reações para o eletrodo indicador.
(c) Escreva duas equações de Nernst para a reação global da célula eletroquímica.
(d) Calcule E para os seguintes volumes de Cu^+ adicionados: 1,00; 12,5; 24,5; 25,0; 25,5; 30,0 e 50,0 mL. Faça um esboço da curva de titulação.
(e) Selecione na Tabela 16-1 um indicador adequado para esta titulação.

16-4. Considere a titulação de 25,0 mL de uma solução de Sn^{2+} 0,010 0 M por uma solução de Tl^{3+} 0,050 0 M, em HCl 1 M, utilizando eletrodos de Pt e de calomelano saturado.
(a) Escreva a reação balanceada da titulação.
(b) Escreva duas meias-reações para o eletrodo indicador.
(c) Escreva duas equações de Nernst para a reação global da célula eletroquímica.
(d) Calcule E nos seguintes volumes de Tl^{3+} adicionados: 1,00; 2,50; 4,90; 5,00; 5,10 e 10,0 mL. Faça um esboço da curva de titulação.
(e) Selecione na Tabela 16-1 um indicador adequado para esta titulação.

16-5. Calcule a curva de titulação para a Demonstração 16-1, na qual 400,0 mL de uma solução de Fe^{2+} 3,75 mM são titulados com solução de MnO_4^{2-} 20,0 mM em H_2SO_4 1 M, com um *pH fixo* de 0,00. Calcule o potencial da célula para os seguintes volumes adicionados de titulante: 1,0; 7,5; 14,0; 15,0; 16,0 e 30,0 mL, e faça um esboço da curva de titulação.

16-6. Considere a titulação de 25,0 mL de uma solução de Sn^{2+} 0,050 0 M por uma solução de Fe^{3+} 0,100 M, em HCl 1 M, formando Fe^{2+} e Sn^{4+}, utilizando eletrodos de Pt e de calomelano saturado.
(a) Escreva a reação balanceada da titulação.
(b) Escreva duas meias-reações para o eletrodo indicador.
(c) Escreva duas equações de Nernst para a reação global da célula eletroquímica.
(d) Calcule E nos seguintes volumes de Fe^{3+} adicionados: 1,00; 12,5; 24,0; 25,0; 26,0 e 30,0 mL. Faça um esboço da curva de titulação.

16-7. Ácido ascórbico (0,010 0 M) (estrutura no Boxe 16-2) foi adicionado a 10,0 mL de uma solução de Fe^{3+} 0,020 0 M, tamponada em pH 0,30, e o potencial foi monitorado com eletrodos de Pt e de Ag | AgCl saturado.

$$\text{ácido deidroascórbico} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{ácido ascórbico} + H_2O \quad E^\circ = 0{,}390\ V$$

(a) Escreva uma equação balanceada para a reação de titulação.
(b) Utilizando $E^\circ = 0{,}767$ V para o par $Fe^{3+} | Fe^{2+}$, calcule o potencial da célula eletroquímica quando são adicionados 5,0; 10,0 e 15,0 mL de ácido ascórbico. (*Sugestão:* sempre que $[H^+]$ aparecer em uma equação de Nernst, utilize o valor numérico $10^{-pH} = 10^{-0,30}$.)

16-8. Selecione dentre os indicadores da Tabela 16-1 aqueles que seriam adequados para determinar o ponto final na titulação da Figura 16-2. Que mudanças de cores seriam observadas?

16-9. O indicador tris(2,2′-bipiridina)ferro poderia ser utilizado na titulação do Sn^{2+} em HCl 1 M pelo $Mn(EDTA)^-$? (*Sugestão:* o potencial no ponto de equivalência deve estar entre os potenciais correspondentes a cada par redox.)

16-10. Por que o iodo é quase sempre usado em uma solução que contém I^- em excesso?

16-11. Ozônio (O_3) é um gás incolor com um odor pungente. Ele pode ser gerado através da passagem pelo ar de uma centelha elétrica gerada por alta voltagem. O O_3 pode ser analisado por meio de sua reação estequiométrica com I^- em solução neutra:

$$O_3 + 3I^- + H_2O \longrightarrow O_2 + I_3^- + 2OH^-$$

(A reação tem que ser executada em solução neutra. Em solução ácida mais I_3^- é formado do que o indicado na reação anterior.) Um bulbo de 1,00 L de ar contendo O_3 produzido por uma centelha elétrica foi tratado com 25 mL de solução de KI 2 M, seguido por boa agitação e mantido fechado por 30 min, de forma que todo O_3 reagisse. A solução aquosa foi então drenada do bulbo, acidificada com 2 mL de H_2SO_4 1 M e consumiu 29,33 mL de $S_2O_3^{2-}$ 0,054 4 M para a titulação de I_3^-.
(a) Que cor você esperaria que a solução de KI tivesse antes e depois da reação com O_3?
(b) Calcule a massa de O_3 no bulbo de 1 L.
(c) Faz alguma diferença se o indicador de goma de amido for adicionado no início ou perto do ponto final nesta titulação? Por quê?

16-12. A análise de Kjeldahl na Seção 10-6 é utilizada para medir o teor de nitrogênio de compostos orgânicos, que são digeridos em ácido sulfúrico fervente, para decompor em amônia que, por sua vez, é destilada para um recipiente que contém um ácido-padrão. O ácido que não reagiu é então titulado com uma base. O próprio Kjeldahl, em 1883, teve dificuldade em distinguir sob luz artificial o ponto final da

titulação do excesso de ácido usando o indicador vermelho de metila. Ele podia ter desistido do trabalho noturno, mas acabou optando por concluir a análise de uma maneira diferente. Após destilar a amônia em solução-padrão de ácido sulfúrico ele adicionou uma mistura de KIO_3 e KI ao ácido. O iodo liberado foi então titulado com solução de tiossulfato usando goma de amido, que facilitou a detecção do ponto final mesmo sob luz artificial. Explique como a titulação com tiossulfato está relacionada ao teor de nitrogênio na amostra original. Obtenha uma relação entre o número de mols de NH_3 liberados na digestão e o número de mols de tiossulfato necessários para a titulação do iodo.

16-13. Sulfito (SO_3^{2-}) é adicionado a vários alimentos como conservante alimentar. Algumas pessoas desenvolvem reações alérgicas ao sulfito, sendo assim importante o controle do nível de sulfito nos alimentos. O sulfito em vinho foi determinado através do seguinte procedimento: a 50,0 mL de vinho adicionaram-se 5,00 mL de uma solução contendo (0,804 3 g de KIO_3 + 5 g de KI)/100 mL. A acidificação com 1,0 mL de H_2SO_4 6,0 M converteu quantitativamente IO_3^- a I_3^- segundo a Reação 16-20. O I_3^- reagiu com sulfito formando sulfato, deixando excesso de I_3^- em solução. O excesso de I_3^- consumiu 12,86 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,048 18 M para atingir o ponto final com goma de amido.

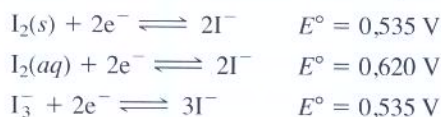
(a) Escreva a reação que ocorre quando o H_2SO_4 é adicionado à mistura KIO_3 + KI, e explique por que 5 g de KI foram adicionados à solução-estoque. É necessário medir com muita exatidão essa massa de 5 g? É necessário medir com muita exatidão 1,0 mL de H_2SO_4?

(b) Escreva a reação balanceada entre I_3^- e sulfito.

(c) Encontre a concentração de sulfito no vinho. Expresse sua resposta em número de mols por litro e em miligramas de SO_3^{2-} por litro.

(d) *Teste t*. Em outro vinho foram encontrados 277,7 mg de SO_3^{2-}/L com um desvio-padrão de ±2,2 mg/L para três determinações pelo método iodimétrico. Um método espectrofotométrico forneceu 273,2 ±2,1 mg/L para três determinações. Estes resultados são significativamente diferentes dentro do intervalo de confiança de 95%?

16-14. A partir dos seguintes potenciais de redução

$$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad E° = 0{,}535\ V$$
$$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad E° = 0{,}620\ V$$
$$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^- \qquad E° = 0{,}535\ V$$

(a) Calcule a constante de equilíbrio para a reação $I_2(aq) + I^- \rightleftharpoons I_3^-$.

(b) Calcule a constante de equilíbrio para a reação $I_2(s) + I^- \rightleftharpoons I_3^-$.

(c) Calcule a solubilidade (g/L) do I_2 em água.

Como Você Faria Isso?

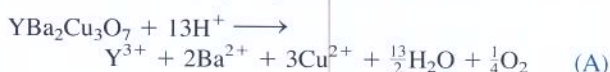
16-15. O ozônio (O_3) em *smog* é formado pela ação de luz ultravioleta do sol em vapores orgânicos mais óxido nítrico (NO) no ar. Um nível de O_3 de 100 a 200 ppb (nL por litro de ar) por 1 h gera um "alerta de *smog* de primeiro estágio" e é considerado prejudicial à saúde. Um nível acima de 200 ppb, que define um "alerta de *smog* de segundo estágio", é muito prejudicial à saúde.

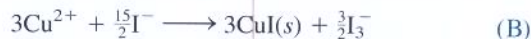
(a) A lei dos gases ideais nos diz que $PV = nRT$, onde P é a pressão (bar), V é o volume (L), n é o número de mols, R é a constante dos gases (0,083 14 L×bar/(mol×K)) e T é a temperatura (K). Se a pressão do ar em um frasco é 1 bar, a pressão parcial correspondente a 1 ppb de um componente é 10^{-9} bar. Determine o número de mols de O_3 em um litro de ar se a concentração de O_3 é de 200 ppb e a temperatura é 300 K.

(b) É factível usar o procedimento iodométrico do Problema 16-11 para medir O_3 em um nível de 200 ppb em *smog*? Justifique sua resposta.

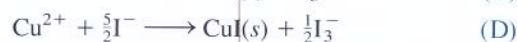
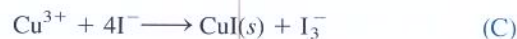
16-16. *Análise iodométrica de um supercondutor.* Uma análise foi executada com a finalidade de determinar o estado de oxidação efetivo do cobre e, consequentemente, o número de átomos de oxigênio presentes no supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-z}$, onde z se situa na faixa entre 0 e 0,5. Estados de oxidação comuns do ítrio e do bário são Y^{3+} e Ba^{2+}, e os estados comuns do cobre são Cu^{2+} e Cu^+. Se o cobre fosse Cu^{2+}, a fórmula do supercondutor seria $(Y^{3+})(Ba^{2+})_2(Cu^{2+})_3(O^{2-})_{6,5}$, com uma carga catiônica de +13 e uma carga aniônica de −13. A composição $YBa_2Cu_3O_7$ requer a existência de Cu^{3+}, um estado de oxidação bastante raro para o cobre. $YBa_2Cu_3O_7$ pode ser descrita como $(Y^{3+})(Ba^{2+})_2(Cu^{2+})_2(Cu^{3+})(O^{2-})_7$, correspondente a uma carga catiônica de +14 e a uma carga aniônica de −14.

Uma análise iodométrica de $YBa_2Cu_3O_x$ envolve dois experimentos. No *Experimento 1* $YBa_2Cu_3O_x$ é dissolvido em ácido diluído, onde o Cu^{3+} é convertido em Cu^{2+}. Por questão de simplicidade, escrevemos as equações em relação à fórmula $YBa_2Cu_3O_7$. Entretanto, pode-se facilmente balancear essas equações para valores de $x \neq 7$.

$$YBa_2Cu_3O_7 + 13H^+ \longrightarrow Y^{3+} + 2Ba^{2+} + 3Cu^{2+} + \tfrac{13}{2}H_2O + \tfrac{1}{4}O_2 \qquad (A)$$

O teor total de cobre é determinado pelo tratamento com iodeto

$$3Cu^{2+} + \tfrac{15}{2}I^- \longrightarrow 3CuI(s) + \tfrac{3}{2}I_3^- \qquad (B)$$

seguido pela titulação do triiodeto liberado com solução-padrão de tiossulfato (Reação 16-21). Cada mol de Cu no $YBa_2Cu_3O_7$ é equivalente a 1 mol de $S_2O_3^{2-}$ no Experimento 1.

No *Experimento 2* o $YBa_2Cu_3O_x$ é dissolvido em ácido diluído contendo I^-. Cada mol de Cu^{3+} produz 1 mol de I_3^- e cada mol de Cu^{2+} produz 0,5 mol de I_3^-:

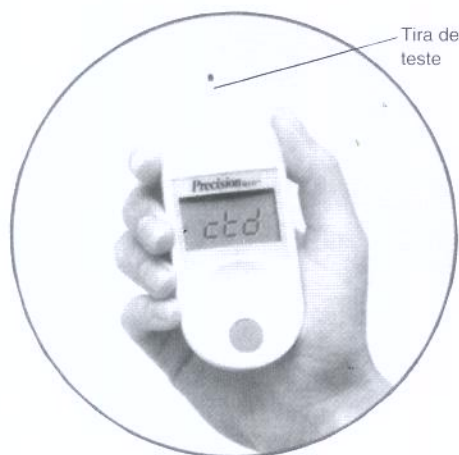
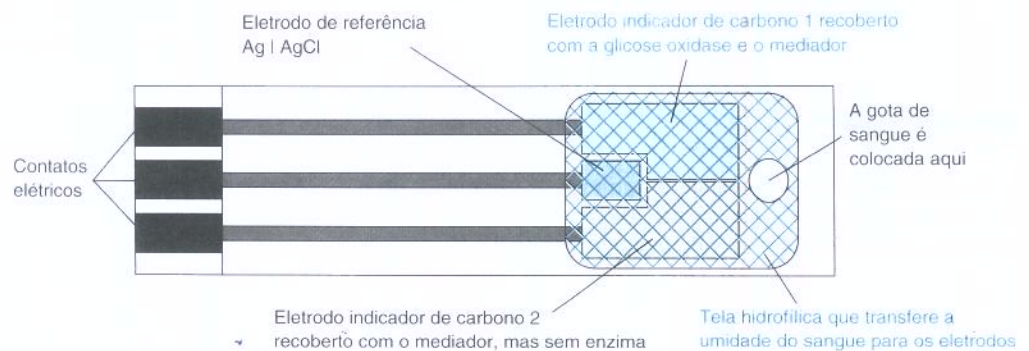
$$Cu^{3+} + 4I^- \longrightarrow CuI(s) + I_3^- \qquad (C)$$
$$Cu^{2+} + \tfrac{5}{2}I^- \longrightarrow CuI(s) + \tfrac{1}{2}I_3^- \qquad (D)$$

O número de mols de $S_2O_3^{2-}$ necessários no Experimento 1 é igual ao número total de mols de Cu no supercondutor. A diferença na quantidade necessária de $S_2O_3^{2-}$, para os Experimentos 2 e 1, corresponde ao teor de Cu^{3+} presente.

(a) No Experimento 1, 1,00 g de supercondutor consumiu 4,55 mmol de $S_2O_3^{2-}$. No Experimento 2, 1,00 g de supercondutor consumiu 5,68 mmol de $S_2O_3^{2-}$. Qual é o valor de z na fórmula $YBa_2Cu_3O_{7-z}$ (MF 666,246 – 15,999 4z)?

(b) *Propagação da incerteza.* Em diversas repetições do Experimento 1 o tiossulfato consumido foi de 4,55 (±0,10) mmol de $S_2O_3^{2-}$ por grama de $YBa_2Cu_3O_{7-z}$. No Experimento 2 o tiossulfato consumido foi 5,68 (±0,05) mmol de $S_2O_3^{2-}$ por grama. Calcule a incerteza no valor de x na fórmula $YBa_2Cu_3O_x$.

Notas e Referências

1. Os procedimentos de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e de demanda química de oxigênio (DQO) são descritos em *Standard Methods for the Examination of Wastewater,* 21ª ed. (Washington, DC: American Public Health Association, 2005), que é a referência-padrão para análise de água.

Um Biossensor para a Medição Pessoal de Glicose

O medidor pessoal de glicose é utilizado por diabéticos para medir seu nível de açúcar no sangue. O diagrama esquemático mostra os principais componentes da tira de teste descartável sobre a qual se aplica uma gota de sangue. [Cortesia de Abbott Laboratories MediSense Products, Bedford, MA, EUA.]

Um *biossensor* é um dispositivo analítico que usa um componente biológico, tal como uma enzima ou um anticorpo, ou mesmo células inteiras, para a detecção específica de uma substância. Muitas pessoas diabéticas precisam medir o nível de açúcar (glicose) no sangue várias vezes ao dia, de modo a controlar a doença através de dieta e injeções de insulina. A fotografia nesta página mostra um medidor doméstico portátil de glicose com uma tira de teste descartável sobre a qual se coloca uma pequena quantidade de sangue, cerca de 4 μL, a cada medida. O biossensor utiliza a enzima glicose oxidase para catalisar a oxidação da glicose. Os eletrodos medem a quantidade de um produto da oxidação. A Seção 17-2 explica como o sensor funciona. O mercado para os sensores de glicose movimenta mais de US$ 3 bilhões por ano.

CAPÍTULO 17

Métodos Instrumentais em Eletroquímica

Introduziremos agora uma variedade de métodos eletroquímicos utilizados em análises químicas. Estas técnicas são utilizadas em medidores domésticos de glicose, no controle de qualidade em processamento de alimentos e em detectores de cromatografia.

17-1 Análises Eletrogravimétrica e Coulométrica

A **eletrólise** é uma reação química na qual aplicamos uma diferença de potencial elétrico para promover uma reação redox que de outra maneira não ocorreria. Uma **espécie eletroativa** é aquela que pode ser oxidada ou reduzida em um eletrodo.

Análise Eletrogravimétrica

Um dos mais antigos métodos eletroquímicos em química analítica é a **análise eletrogravimétrica**, na qual o analito é quantitativamente depositado sobre um eletrodo por meio de eletrólise e pesado. Por exemplo, um excelente procedimento de medição de cobre é passar uma corrente através da solução de um sal de cobre para depositar todo o cobre sobre o catodo:

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s, \text{depositado sobre o catodo}) \quad (17\text{-}1)$$

O aumento de massa do catodo nos indica quanto cobre estava presente na solução.

A Figura 17-1 mostra como esse experimento pode ser feito. O analito é geralmente depositado sobre um catodo inerte constituído por uma tela de platina, cuidadosamente limpa, com grande área superficial.

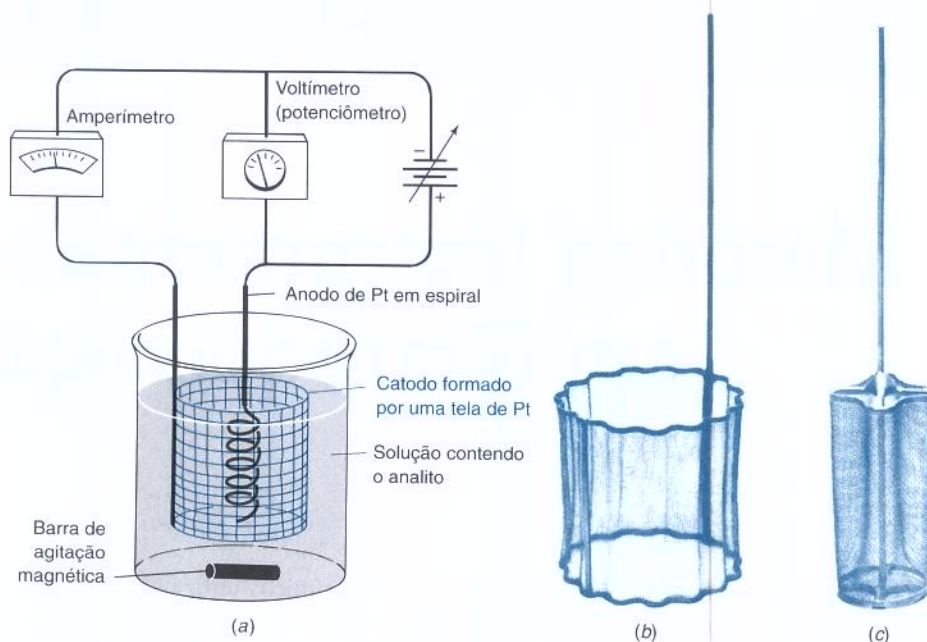
Testes para o término da deposição:

1. Desaparecimento de cor
2. Deposição sobre a superfície do eletrodo recentemente exposta
3. Teste qualitativo para o analito em solução

Como podemos saber quando a eletrólise terminou? Uma maneira é observarmos o desaparecimento da cor em uma solução em que uma espécie colorida, como Cu^{2+}, é removida do meio. Outra maneira é expormos a maior parte da superfície do catodo (mas não toda) à solução durante a eletrólise. Para testarmos se a reação terminou ou não levantamos o béquer, ou adicionamos água, de modo que a nova superfície do catodo entre em contato com a solução. Após um período adicional de eletrólise (por exemplo, 15 minutos) observamos se a nova superfície exposta do eletrodo tem um depósito. Se isso ocorrer, repetimos o procedimento. Se não, a eletrólise terminou. Um terceiro método é remover uma pequena amostra da solução para realizar um teste qualitativo para o analito.

A análise eletrogravimétrica deveria ser simples, se existisse somente um único analito em uma solução que sem ele seria inerte. Na prática, existem muitas outras espécies eletroativas que interferem. A água se decompõe em H_2 no catodo e em O_2 no anodo em uma diferença de potencial suficientemente elevada. As bolhas de gás sobre os eletrodos interferem com a deposição de sólidos. Em função dessas complicações, o controle do potencial de eletrodo é importante para o sucesso da análise.

Figura 17-1 (*a*) Análise eletrogravimétrica. O analito é depositado sobre um eletrodo, que é uma grande tela de Pt. Se o analito tiver que ser oxidado em vez de ser reduzido, a polaridade da fonte de alimentação é invertida, de modo que a deposição sempre ocorra sobre o eletrodo grande. (*b*) Eletrodo externo formado por uma tela de Pt. (*c*) Eletrodo interno opcional formado por uma tela de Pt, projetado para girar por meio de um motor, substituindo assim um agitador magnético.

Análise Coulométrica

Resumo da Seção 14-1:

A carga elétrica é medida em *coulombs* (C).

A corrente elétrica (carga por unidade de tempo) é medida em *ampères* (A).

$$1\ \text{A} = 1\ \text{C/s}$$

A *constante de Faraday* relaciona coulombs ao número de mols:

$$F \approx 96.485\ \text{C/mol}$$

$$\underset{\text{Coulombs}}{q} = \underset{\substack{\text{Número}\\ \text{de mols}\\ \text{de elétrons}}}{n} \cdot \underset{\text{C/mol}}{F}$$

Na **coulometria** os elétrons que participam da reação química são contados para saber quanto do analito reagiu. Por exemplo, o sulfeto de hidrogênio (H_2S) pode ser medido através de sua reação com I_2 no anodo:

O anodo produz I_2: $$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^- \qquad (17\text{-}2)$$

Reação em solução: $$I_2 + H_2S \longrightarrow S(s) + 2H^+ + 2I^- \qquad (17\text{-}3)$$

Medimos a corrente elétrica e o tempo necessário para gerar I_2 suficiente na Reação 17-2 para atingir o ponto de equivalência da Reação 17-3. A partir da corrente e do tempo calculamos quantos elétrons participaram da Reação 17-2 e, portanto, quantos mols de H_2S tomaram parte da Reação 17-3. Um modo de achar o ponto final neste exemplo seria ter um pouco de amido em solução. Conforme o I_2 é rapidamente consumido pelo H_2S, a solução permanece incolor. Após o ponto de equivalência, a solução torna-se azul em decorrência do excesso de I_2 que começa a se acumular.

Exemplo Coulometria

Encontre o número de mols de H_2S em uma amostra se o ponto final na Reação 17-3 ocorreu após uma corrente de 0,058 2 A ter fluido por 184 s na Reação 17-2.

SOLUÇÃO A quantidade de carga na Reação 17-2 foi de (0,058 2 C/s)(184 s) = $10{,}7_1$ C. Utilizamos a constante de Faraday para converter coulombs em mols de elétrons:

$$n = \text{mol e}^- = \frac{q}{F} = \frac{10{,}7_1\ \text{C}}{96.485\ \text{C/mol}} = 1{,}11_0 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

Como 2 elétrons na Reação 17-2 correspondem a 1 mol de H_2S na Reação 17-3, deve ter havido $\frac{1}{2}(1{,}11_0 \times 10^{-4}\ \text{mol}) = 5{,}55 \times 10^{-5}$ mol de H_2S na amostra.

Teste a Você Mesmo Quanto tempo levaria para titular 1,00 mmol de H_2S com uma corrente constante de 100,0 mA? (**Resposta:** $1{,}94 \times 10^3$ s)

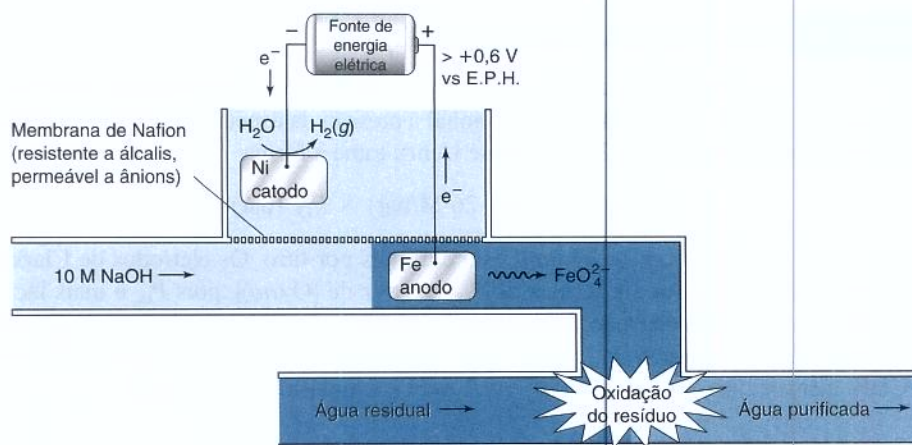



Figura 17-2 Purificação oxidativa de águas residuais com Fe(IV) gerado eletroquimicamente. [De S. Licht e X. Yu, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 8071.]

Pergunte a Você Mesmo

17-A. A aparelhagem na Figura 17-2 gera o poderoso oxidante Fe(VI) sob a forma de FeO_4^{2-}, que pode oxidar espécies perigosas em águas residuais. Por exemplo, o sulfeto (S^{2-}) é convertido a tiossulfato ($S_2O_3^{2-}$), o cianeto (CN^-) é convertido a cianato (CNO^-) e o arsenito (AsO_2^-) é convertido a arsenato (AsO_4^{3-}).

(a) Escreva uma meia-reação balanceada para o anodo de Fe em solução básica.

(b) Escreva uma reação balanceada para $FeO_4^{2-} + S^{2-} \longrightarrow Fe(OH)_3(s) + S_2O_3^{2-}$.

(c) Quantos mols de S^{2-} podem ser removidos da água residual se uma corrente de 16,0 A é aplicada por 1,00 hora?

(d) Que volume de água residual contendo S^{2-} 10,0 mM pode ser purificado em 1,00 hora?

17-2 Amperometria

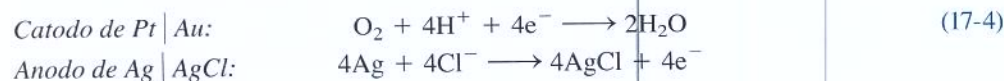
Na **amperometria** medimos a corrente elétrica entre um par de eletrodos que está promovendo uma reação de eletrólise. Um dos reagentes é o analito desejado e a corrente medida é proporcional à sua concentração.

Em *amperometria* medimos uma corrente elétrica que é proporcional à concentração de uma espécie em solução.

Em *coulometria* medimos o número total de elétrons (= corrente × tempo) que flui durante uma reação química.

Um importante método amperométrico é a medição de O_2 dissolvido com o **eletrodo de Clark**,[1] como o mostrado na Figura 17-3, que é utilizado para medir O_2 no sedimento marinho do Boxe 6-1. O corpo de vidro é afinado até uma ponta fina de 5 μm de abertura na base. Dentro da abertura encontra-se um plugue de borracha de silicone de 10 a 40 μm, que é permeável ao O_2. O oxigênio se difunde através da borracha e é reduzido na ponta de Au depositado sobre o fio de Pt, que é mantido a –0,75 V em relação ao eletrodo de referência Ag | AgCl:

Catodo de Pt | Au: $$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O \qquad (17\text{-}4)$$

Anodo de Ag | AgCl: $$4Ag + 4Cl^- \longrightarrow 4AgCl + 4e^-$$

Um eletrodo de Clark é calibrado colocando-o em soluções de concentrações conhecidas de O_2, e então construindo-se de um gráfico de corrente *versus* $[O_2]$. O eletrodo na Figura 17-3 também contém um *eletrodo de guarda* de prata estendido ao longo de quase todo o corpo do eletrodo até a parte de baixo. O eletrodo de guarda é mantido em um potencial negativo, de maneira que qualquer O_2 que se difunda a partir do topo do eletrodo é reduzido e não irá interferir com a medição do O_2 que se difunde através da membrana de silicone na parte de baixo.

Um eletrodo de Clark pode ser embutido na ponta de um cateter cirúrgico para medir o O_2 na artéria umbilical de um recém-nascido para detectar problemas respiratórios. O sensor responde dentro de 20 a 50 s à administração de O_2 através de respiração ou de ventilação mecânica dos pulmões.

Figura 17-3 Microeletrodo de Clark para o oxigênio utilizado para medir o O_2 dissolvido no sedimento marinho no Boxe 6-1. A ponta do catodo é recoberta com Au, que é menos propenso que a Pt a se "sujar" através da adsorção de espécies da solução teste. [Adaptado de N. P. Revsbech, *Limnol. Oceanogr.* **1989**, *34*, 474.]

Enzima: uma proteína que catalisa uma reação bioquímica. A enzima aumenta a velocidade da reação em várias ordens de grandeza.
Anticorpo: uma proteína que se liga a uma molécula-alvo específica, chamada de *antígeno*. As células invasoras que infectam o seu corpo são marcadas por anticorpos e destruídas por lise (rompimento com fluido) ou engolidas por macrófagos.

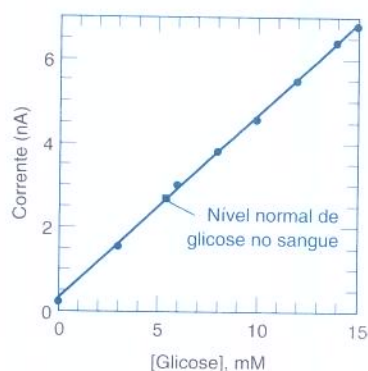



Figura 17-4 Resposta de um eletrodo amperométrico para glicose quando a concentração de O_2 dissolvido corresponde a P_{O_2} = 0,027 bar, que é 20% menor que a concentração típica de O_2 em um tecido subcutâneo. [Dados de S.-K. Jung e G. W. Wilson, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 591.]

Exemplo **Uma Digressão sobre a Lei de Henry**

A *lei de Henry* é a observação de que, em soluções diluídas, a concentração de uma espécie gasosa dissolvida em um líquido é proporcional à pressão da espécie na fase gasosa. Para o oxigênio dissolvido na água a 25°C, a lei de Henry toma a forma

$$[O_2(aq)] = (0{,}001\ 26\ \text{M/bar}) \times P_{O_2}\ (\text{bar})$$

onde P_{O_2} é expressa em bars e $[O_2(aq)]$ está em mols por litro. Os eletrodos de Clark são frequentemente calibrados em termos de P_{O_2}, em vez de $[O_2(aq)]$, pois P_{O_2} é mais fácil de medir. Por exemplo, um eletrodo pode ser calibrado em soluções em que se borbulha nitrogênio puro ($P_{O_2} = 0$), ar seco ($P_{O_2} \approx 0{,}21$ bar) e oxigênio puro ($P_{O_2} = 1{,}0$ bar). Se um eletrodo de Clark fornece uma leitura de "0,100 bar", qual é a molaridade do $O_2(aq)$?

SOLUÇÃO A lei de Henry nos diz que

$$[O_2(aq)] = 0{,}001\ 26 \times P_{O_2} = (0{,}001\ 26\ \text{M/bar}) \times (0{,}100\ \text{bar}) = 0{,}126\ \text{mM}$$

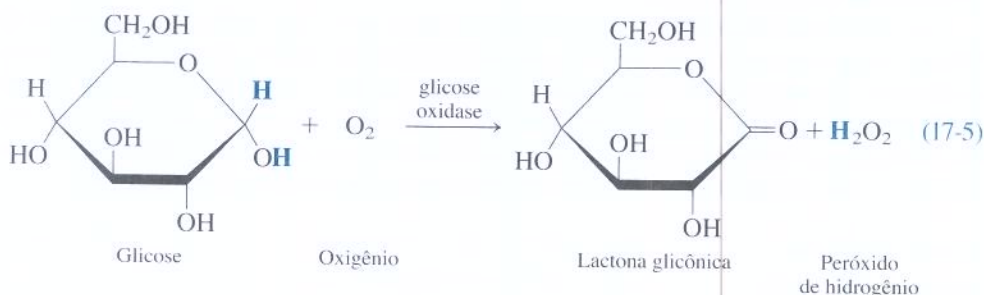
Teste a Você Mesmo Qual é a molaridade do O_2 na água saturada com ar? (**Resposta:** 0,26 mM)

Medidores de Glicose

O sensor de glicose no sangue visto na abertura deste capítulo é provavelmente o **biossensor** – um dispositivo que usa um componente biológico, tal como uma *enzima* ou um *anticorpo*, para uma resposta altamente seletiva a um analito – mais amplamente utilizado. Os medidores de glicose representam mais de 95% de todos os instrumentos amperométricos vendidos a cada ano. A tira de teste descartável, mostrada na abertura do capítulo, tem dois eletrodos indicadores de carbono e um eletrodo de referência de Ag|AgCl. Uma pequena quantidade de sangue, cerca de 4 μL, aplicada na abertura circular à direita da figura, umedece, através de uma fina tela *hidrofílica* ("com afinidade pela água"), todos os três eletrodos. A medida é feita durante 20 s depois que o líquido alcança o eletrodo de referência.

O eletrodo indicador 1 é revestido com a enzima glicose oxidase e um *mediador*, que será descrito adiante. A enzima é uma proteína que catalisa a reação da glicose com o oxigênio:

Reação que se passa no revestimento do eletrodo indicador 1:

$$\underset{\text{Glicose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Oxigênio}}{O_2} \xrightarrow{\text{glicose oxidase}} \underset{\text{Lactona glicônica}}{C_6H_{10}O_6} + \underset{\text{Peróxido de hidrogênio}}{H_2O_2} \qquad (17\text{-}5)$$

Na ausência da enzima, a velocidade da Reação 17-5 é desprezível.

Os primeiros medidores de glicose mediam o H_2O_2 a partir da Reação 17-5 pela oxidação em um único eletrodo indicador, que era mantido em +0,6 V em relação ao eletrodo Ag | AgCl:

Reação no eletrodo indicador 1:
$$H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad (17\text{-}6)$$

A corrente é proporcional à concentração de H_2O_2, que por sua vez, é proporcional a concentração de glicose no sangue (Figura 17-4).

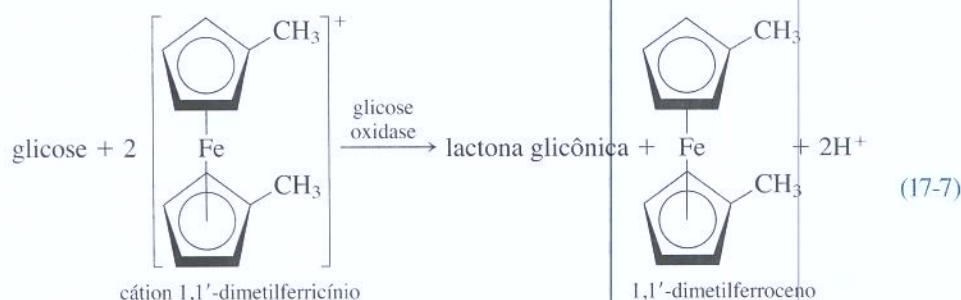
Um dos problemas com os primeiros medidores de glicose era que suas respostas dependiam da concentração de O_2 na camada enzimática, pois o O_2 participa da Reação 17-5. Se a concentração de O_2 fosse baixa o instrumento respondia que a concentração de glicose era baixa.

Uma maneira adequada de reduzir a dependência em relação à concentração de O_2 é incorporar na camada enzimática uma espécie que substitui o O_2 na Reação 17-5. Uma subs-

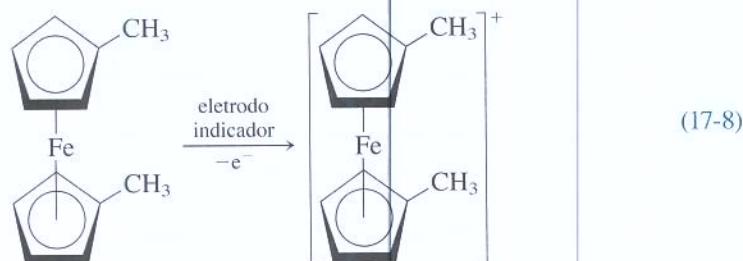
tância que transporta elétrons entre o analito (nesse caso, glicose) e o eletrodo é denominada **mediador**. Os sais de ferricínio servem muito bem para esse propósito:

Reação que se passa no revestimento do eletrodo indicador 1:

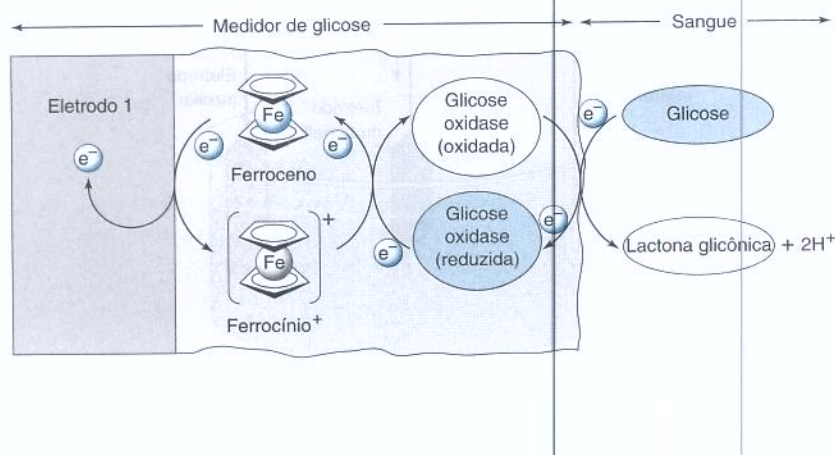
$$\text{glicose} + 2\,[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2]^+ \xrightarrow{\text{glicose oxidase}} \text{lactona glicônica} + \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2 + 2\text{H}^+ \quad (17\text{-}7)$$

cátion 1,1′-dimetilferricínio — 1,1′-dimetilferroceno

O mediador consumido na Reação 17-7 é, então, regenerado no eletrodo indicador:

Reação no eletrodo indicador 1:

$$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2 \xrightarrow[-e^-]{\text{eletrodo indicador}} [\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2]^+ \quad (17\text{-}8)$$

A sequência na qual a glicose é oxidada e os elétrons fluem para o eletrodo indicador é mostrada na Figura 17-5. A corrente no eletrodo é proporcional à concentração de ferroceno que, por sua vez, é proporcional à concentração de glicose no sangue.

Outro problema com os medidores de glicose é que outras substâncias encontradas no sangue podem ser oxidadas no mesmo potencial necessário para oxidar o mediador na Reação 17-8. As espécies interferentes incluem o ácido ascórbico (vitamina C), o acido úrico e o medicamento acetaminofeno (Tylenol). Para eliminarmos essas interferências a tira de teste mostrada na abertura deste capítulo possui um segundo eletrodo recoberto com o mediador, *mas não com a glicose oxidase*. As espécies interferentes que são reduzidas no eletrodo 1 também são reduzidas no eletrodo 2. A corrente que corresponde à presença de glicose é a corrente no eletrodo 1 menos a corrente no eletrodo 2 (ambas as correntes medidas em relação ao mesmo eletrodo de referência). Podemos agora entender porque a tira de teste tem três eletrodos.

Um grande desafio é a fabricação de medidores de glicose tão reprodutíveis que não necessitem de calibração. Nesse caso o usuário colocaria uma gota de sangue na tira de teste e obteria de imediato um resultado confiável sem primeiro construir uma curva de calibração a partir de concentrações conhecidas de glicose no sangue. Atualmente, cada lote de tiras de teste tem que ser altamente reprodutível e calibrado na fábrica.

Um *mediador* transporta elétrons entre o analito e o eletrodo de trabalho. O mediador não participa da reação global.

O ferroceno tem em sua estrutura dois anéis aromáticos de cinco membros planos, semelhantes ao benzeno. Cada anel apresenta formalmente uma carga negativa, portanto o estado de oxidação do ferro é +2. O átomo de ferro se situa entre os dois anéis planos. Em função de sua forma esse tipo de molécula é chamado de *complexo sanduíche*.

O mediador ferricínio diminui o valor do potencial necessário para o funcionamento do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de Ag | AgCl, de 0,6 V para 0,2 V, melhorando assim a estabilidade do sensor e eliminando interferências de outras espécies presentes no sangue.

Você pode construir o seu próprio biossensor de glicose para experimentação estudantil.[2]

Figura 17-5 Os elétrons fluem da glicose (do sangue) para a glicose oxidase, em seguida para o íon ferricínio (revestido sobre o eletrodo) e, finalmente, para o eletrodo 1 do medidor de glicose. As espécies realçadas estão em seus estados reduzidos.

Células com Três Eletrodos

As células discutidas até agora são baseadas em dois eletrodos: um eletrodo indicador e um eletrodo de referência. A corrente é medida entre os dois eletrodos. A aparente exceção – o medidor de glicose na abertura do capítulo – possui dois eletrodos indicadores.

Eletrodo de referência: fornece um potencial de referência fixo com fluxo de corrente desprezível.
Eletrodo de trabalho: o analito reage aqui. A voltagem é medida entre os eletrodos de trabalho e de referência.
Eletrodo auxiliar: a outra metade da eletroquímica ocorre aqui. A corrente flui entre os eletrodos de trabalho e auxiliar
Potenciostato: controla a diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência.

Para diversas técnicas, uma célula com três eletrodos é necessária para o controle fino da eletroquímica. A célula na Figura 17-6 apresenta um **eletrodo de referência** convencional (como o de calomelano ou de prata-cloreto de prata), um **eletrodo de trabalho**, no qual a reação de interesse acontece, e um **eletrodo auxiliar** (também chamado de contraeletrodo), que é o parceiro do eletrodo de trabalho que drena sua corrente. O eletrodo de trabalho é equivalente ao eletrodo indicador das células de dois eletrodos. O eletrodo auxiliar é algo novo, que não tínhamos encontrado antes. *A corrente flui entre os eletrodos de trabalho e auxiliar. A voltagem é medida entre os eletrodos de trabalho e de referência.*

A diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência é controlada por um dispositivo chamado **potenciostato**. Praticamente nenhuma corrente flui através do eletrodo de referência; ele simplesmente estabelece um potencial de referência fixo contra o qual medimos o potencial do eletrodo de trabalho. A corrente flui entre os eletrodos de trabalho e auxiliar. O potencial do eletrodo auxiliar varia no tempo de uma maneira não controlada em resposta às mudanças de concentração e de corrente em uma célula eletrolítica. Está fora do escopo deste texto explicar por que o potencial varia. É suficiente dizer, entretanto, que em uma célula de dois eletrodos o potencial do eletrodo de trabalho varia conforme a reação avança. Conforme o potencial varia, outras reações além da reação analítica desejada podem ocorrer. Em uma célula de três eletrodos o potenciostato mantém o eletrodo de trabalho no potencial desejado, enquanto o potencial do eletrodo auxiliar varia fora do nosso controle.

A Figura 17-6 mostra a redução de um analito no eletrodo de trabalho, que é, portanto, o catodo nessa figura. Em outros casos o eletrodo de trabalho pode ser o anodo. O eletrodo de trabalho é um eletrodo indicador no qual o analito reage.

Detector Amperométrico para Cromatografia

A Figura 0-4 fornece um exemplo de cromatografia utilizada para separar a cafeína da teobromina em uma análise química. A absorção de luz e as reações eletroquímicas são meios comuns para detecção de analitos conforme eles emergem de uma coluna. Os açúcares em bebidas podem ser medidos separando-os através de cromatografia de troca aniônica (descrita no Capítulo 23) e detectando-os com um eletrodo conforme eles emergem. Os grupos —OH dos açúcares, tal como na glicose, dissociam-se parcialmente em ânions —O^- em NaOH 0,1 M. Os ânions são separados uns dos outros conforme eles passam através de uma coluna recheada com partículas que possuem cargas positivas fixas.

O detector amperométrico da Figura 17-7 é constituído por um eletrodo de trabalho sobre o qual flui o líquido que sai da coluna. O eletrodo de referência Ag|AgCl e o eletrodo auxiliar de ácido inoxidável estão mais a jusante na parte superior esquerda do diagrama. O

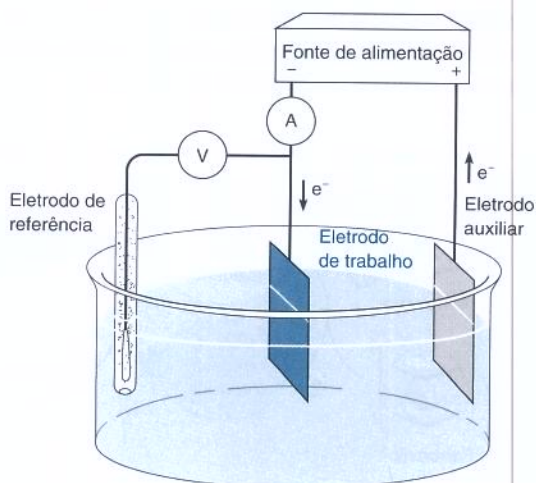



Figura 17-6 Eletrólise com potencial controlado em uma célula de três eletrodos. A diferença de potencial é medida entre os eletrodos de trabalho e de referência. A corrente é medida entre os eletrodos de trabalho e auxiliar. A corrente que flui através do eletrodo de referência é desprezível. Ⓥ é um voltímetro (potenciômetro) e Ⓐ é um amperímetro.

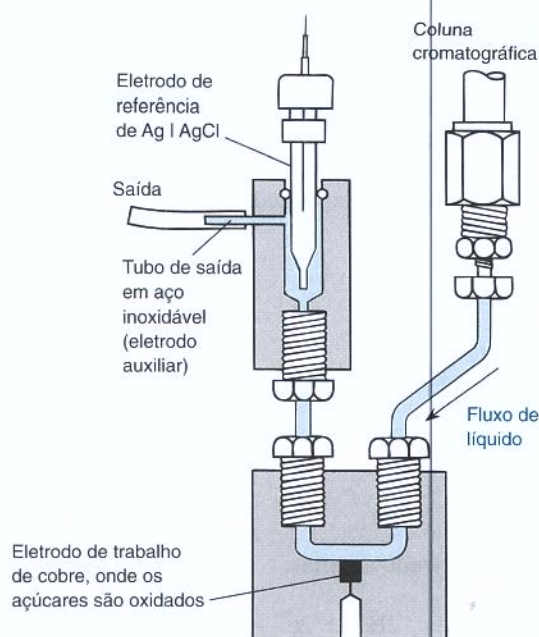



Figura 17-7 O detector eletroquímico mede os açúcares que saem de uma coluna cromatográfica utilizando amperometria. Os açúcares são oxidados no eletrodo de cobre e a água é reduzida no tubo de aço inoxidável, presente na saída do sistema. [Adaptado de Bioanalytical Systems, West Lafayette, IN.]

Tabela 17-1 Relação parcial dos açúcares em bebidas

	Concentração de açúcar (g/L)			
Marca	Glicose	Frutose	Lactose	Maltose
Budweiser	0,54	0,26	0,84	2,05
Bud Dry	0,14	0,29	0,46	—
Coca Cola	45,1	68,4	—	1,04
Pepsi	44,0	42,9	—	1,06
Pepsi Diet	0,03	0,01	—	—

FONTE: P. Luo, M. Z. Luo e R. P. Baldwin, *J Chem. Ed.* **1993**, *70*, 679.

eletrodo de trabalho é mantido, por um potenciostato, no potencial de 0,55 V em relação ao eletrodo de Ag|AgCl. Conforme os açúcares emergem da coluna eles são oxidados sobre a superfície do cobre. A redução da água ($H_2O + e^- \longrightarrow \frac{1}{2} H_2 + OH^-$) ocorre sobre o eletrodo auxiliar. A corrente elétrica que flui entre os eletrodos de trabalho e auxiliar é proporcional à concentração de cada açúcar que sai da coluna. A Figura 17-8 mostra o cromatograma, que é uma curva da corrente do detector *versus* o tempo, conforme diferentes açúcares emergem da coluna cromatográfica. A Tabela 17-1 mostra os teores de açúcares em diversas bebidas medidos através desse método.

Figura 17-8 Cromatograma de troca aniônica da cerveja americana "Bud Dry", diluída 100 vezes em água e filtrada através de uma membrana de 0,45 μm de porosidade para a remoção de partículas. A fase estacionária da coluna é CarboPac PA1 e a fase móvel é NaOH 0,1 M. Os picos assinalados no cromatograma são os açúcares (1) arabinose, (2) glicose, (3) frutose, (4) lactose. [De P. Luo, M. Z. Luo e R. P. Baldwin, *J. Chem. Ed.* **1993**, *70*, 679.]

Pergunte a Você Mesmo

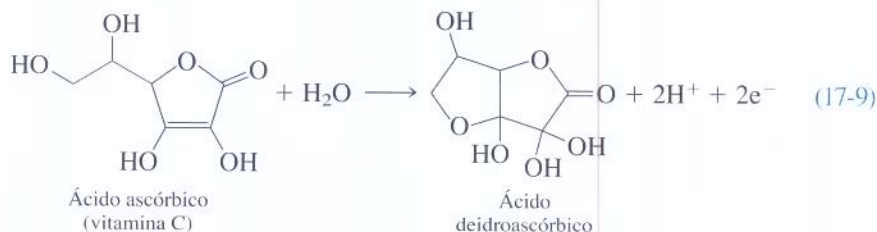
17-B. **(a)** Como funciona o medidor de glicose?
(b) Por que é vantajoso utilizar um mediador no medidor de glicose?

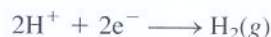
17-3 Voltametria

Os eletrodos de grafita foram escolhidos por serem baratos. O eletrodo de trabalho possui uma pequena ponta exposta para diminuir a distorção do sinal eletroquímico produzida pela resistência elétrica da solução e pela capacitância dos eletrodos.

Na **voltametria** a corrente é medida enquanto a voltagem entre dois eletrodos é variada. (Na amperometria mantemos a voltagem fixa durante a medição da corrente.) Considere a aparelhagem da Figura 17-9, utilizada para medir a vitamina C (ácido ascórbico) em sucos de fruta. A oxidação do analito ocorre na ponta exposta do eletrodo de trabalho de grafita:

Eletrodo de trabalho:

$$\text{Ácido ascórbico (vitamina C)} + H_2O \longrightarrow \text{Ácido deidroascórbico} + 2H^+ + 2e^- \qquad (17\text{-}9)$$

e a redução de H^+ ocorre no eletrodo auxiliar:

Eletrodo auxiliar: $$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$$

Medimos a corrente entre os eletrodos de trabalho e auxiliar conforme o potencial do eletrodo de trabalho é variado em relação ao eletrodo de referência.

Para registrar o **voltamograma** (o gráfico da corrente *versus* o potencial) do suco de laranja na Figura 17-10, o eletrodo de trabalho foi inicialmente mantido no potencial de −1,5 V (em relação ao eletrodo Ag|AgCl) por 2 minutos enquanto a solução era agitada. Esse *condicionamento* reduz e remove a matéria orgânica da ponta do eletrodo. O potencial foi, então, mudado para −0,4 V e a agitação mantida por 30 s, enquanto bolhas de gás eram desalojadas do eletrodo por batidas suaves. Em seguida, a agitação foi descontinuada por 30 s para tornar a solução calma para a medida. Finalmente, a voltagem foi variada entre −0,4 e +1,2 V, com uma velocidade de +33 mV/s, para registrar a curva mais baixa da Figura 17-10.

O condicionamento é repetido antes de cada medida (inclusive para cada adição-padrão) para obter uma superfície limpa e razoavelmente reprodutível sobre o eletrodo.

O que ocorre quando a voltagem é variada? Em −0,4 V não ocorre nenhuma reação significativa, e uma pequena corrente flui. Em um potencial próximo de +0,2 V na Figura 17-10 o ácido ascórbico começa a ser oxidado na ponta do eletrodo de trabalho, e a corrente sobe. Acima de ~+0,8 V o ácido ascórbico nas vizinhanças da ponta do eletrodo é consumido pela reação eletroquímica. A corrente cai ligeiramente porque o analito não é capaz de se difundir para o eletrodo com rapidez suficiente para manter a velocidade de reação do pico.

Figura 17-9 Célula de três eletrodos para medidas voltamétricas da vitamina C em sucos de fruta. A voltagem entre os eletrodos de trabalho e de referência é medida pelo voltímetro Ⓥ, e a corrente entre os eletrodos de trabalho e auxiliar é medida pelo amperímetro Ⓐ. O potenciostato varia a voltagem de maneira predefinida.

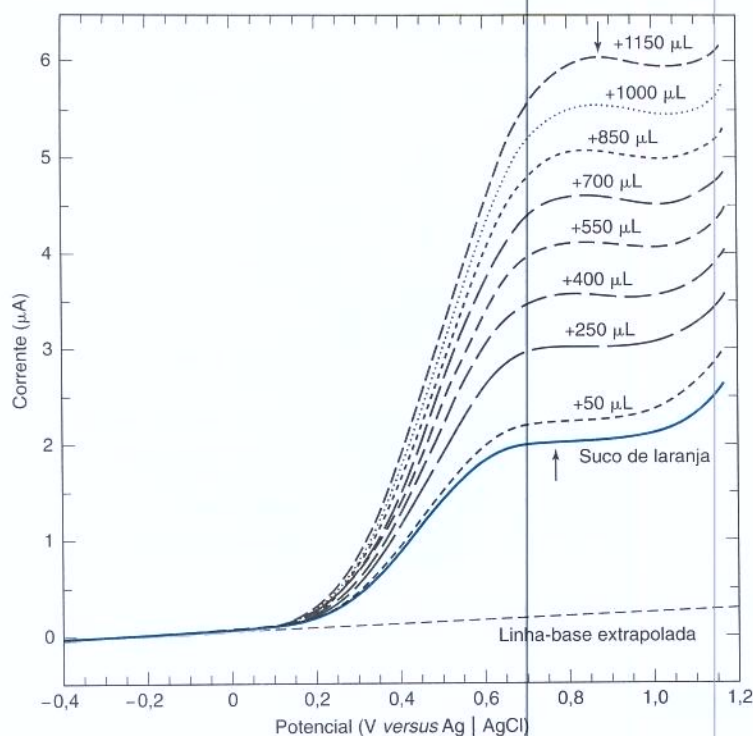



Figura 17-10 Voltamograma de 50,0 mL de suco de laranja e adições de padrão de ácido ascórbico 0,279 M em HNO_3 0,029 M. A voltagem foi variada em +33 mV/s, utilizando a aparelhagem da Figura 17-9. As posições dos picos, marcadas por setas nas curvas mais baixa e mais alta, mudam ligeiramente conforme o padrão é adicionado, pois a solução se torna mais ácida.

A corrente do pico é proporcional à concentração do ácido ascórbico no suco de laranja. Medimos a corrente do pico, marcada pela seta na Figura 17-10, em relação à linha-base extrapolada a partir da região entre −0,4 e 0 V, onde quase nenhuma reação ocorre. Qualquer espécie no suco de laranja que oxide próximo de +0,8 V irá interferir na análise. Não conhecemos ainda a constante de proporcionalidade entre a corrente e a concentração do ácido ascórbico. Para completar a medição fazemos diversas *adições de padrão* de quantidades conhecidas de ácido ascórbico, mostradas como curvas tracejadas na Figura 17-10.

O método da adição-padrão foi descrito na Seção 5-3. O Problema 5-19 fornece uma equação para a incerteza em um gráfico de adição-padrão.

 Pergunte a Você Mesmo

17-C. Se você não fez o Pergunte a Você Mesmo 5-C, agora é a hora de fazê-lo para pegar prática no método da adição-padrão.

17-4 Polarografia

A **polarografia** é a voltametria realizada utilizando-se um *eletrodo de mercúrio gotejante*. A célula na Figura 17-11 tem um eletrodo de mercúrio gotejante como eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar de Pt e um eletrodo de referência de calomelano. Um dosador controlado eletronicamente mantém suspensa uma gota de mercúrio na ponta de um tubo capilar de vidro imerso na solução contendo o analito. Uma medida é feita em ~1 s, a gota é desprendida e uma nova gota é então suspensa para a próxima medida. Existe sempre uma superfície metálica nova e reprodutível para cada medida.

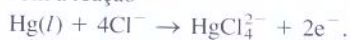
A polarografia foi inventada em 1922 por Jaroslav Heyrovský, que recebeu o Prêmio Nobel em 1959.

O mercúrio é particularmente útil para processos de redução. Em outros eletrodos de trabalho, tais como Pt, Au ou carbono, o H^+ é reduzido a H_2 em potenciais pouco negativos. A corrente alta devido a essa reação obscurece o sinal da redução do analito. Sobre uma superfície de Hg a redução de H^+ é difícil e requer potenciais muito mais negativos. Por sua vez, a faixa de potencial onde ocorrem as oxidações sobre o Hg é pequena, pois o próprio Hg é oxidado a Hg^{2+} em pequenos potenciais positivos. Portanto, um eletrodo de mercúrio gotejante é geralmente usado para reduzir analitos. Platina, ouro ou carbono são usados para oxidar analitos, tais como a vitamina C na Reação 17-9.

Limites de potencial (*versus* o E.C.S.) para eletrodos em H_2SO_4 1 M:

Pt	−0,2 a +0,9 V
Au	−0,3 a +1,4 V
Carbono vítreo	−0,8 a +1,1 V
Diamante dopado com boro	−1,5 a +1,7 V
Hg	−1,3 a +0,1 V

Na presença de Cl^- 1M, o Hg é oxidado próximo a 0 V de acordo com a reação

$Hg(l) + 4Cl^- \rightarrow HgCl_4^{2-} + 2e^-$.

O diamante dopado com boro tem uma das maiores faixas de potencial disponível para redução e oxidação, e é quimicamente inerte. [De J. Cvačka *et al.*, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 2678. Cortesia de G. M. Swain, Michigan State University.]

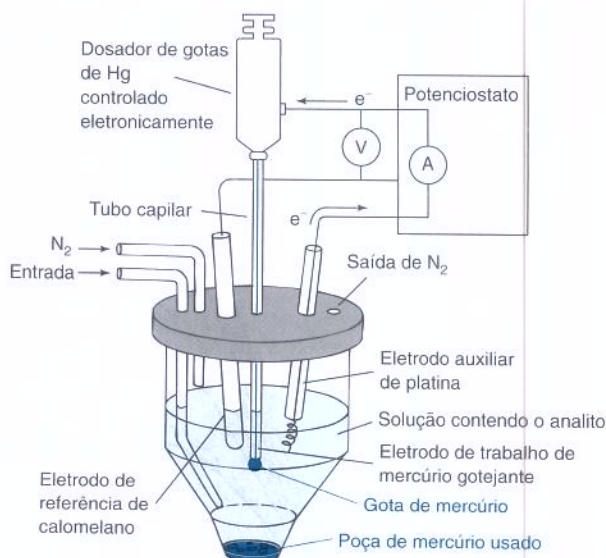



Figura 17-11 Uma célula para polarografia.

O Polarograma

Para registrar o voltamograma da vitamina C da Figura 17-10, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho foi variado com uma velocidade constante entre −0,4 e +1,2 V. Chamamos este perfil de voltagem de *rampa linear de potencial* (Figura 17-12*a*).

Uma das muitas maneiras de fazermos um experimento de polarografia é com uma *rampa em degrau de potencial* (Figura 17-12*b*). Após cada queda de uma gota de mercúrio o potencial se torna 4 mV mais negativo. Após quase 1 s a corrente é medida durante os últimos 17 ms de vida de cada gota de Hg. O **polarograma** na Figura 17-13*a* é um gráfico de corrente contra voltagem quando o analito é o Cd^{2+}. A reação química no eletrodo de trabalho é

$$\textit{Reação no eletrodo de trabalho:} \quad Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd(\text{dissolvido no Hg}) \qquad (17\text{-}10)$$

O produto Cd(0) é dissolvido na gota de mercúrio líquido. A solução de qualquer coisa em mercúrio é chamada de **amálgama**. Chamamos a Figura 17-13*a* de *polarograma por amostragem de corrente*, pois a corrente é medida somente no final da vida de cada gota.

A curva na Figura 17-13*a* é denominada **onda polarográfica**. O potencial em que se alcança a metade do valor da corrente máxima na Figura 17-13*a* é denominado **potencial de meia onda** ($E_{1/2}$). A corrente constante na região do patamar é denominada **corrente de**

O $E_{1/2}$ é característico de um determinado analito em um meio particular. Os analitos podem ser distinguidos uns dos outros através dos seus potenciais de meia onda.

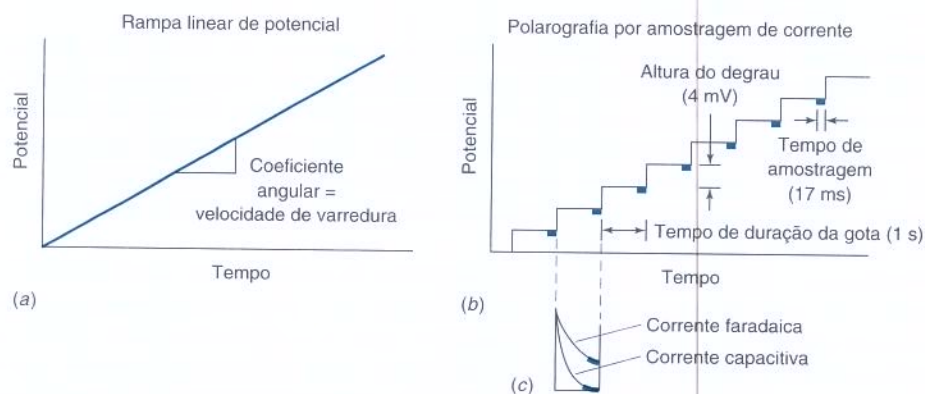



Figura 17-12 Perfis de voltagem para a voltametria: (*a*) rampa linear de potencial utilizada no experimento da vitamina C; (*b*) perfil em degraus para a polarografia por *amostragem de corrente*. O destaque em (*c*) mostra como as correntes faradaica e capacitiva diminuem depois de cada degrau de potencial.

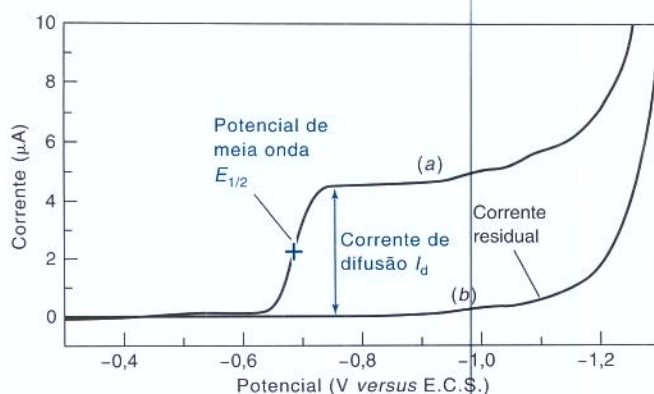



Figura 17-13 Polarograma por amostragem de corrente de (*a*) Cd^{2+} 5 mM em HCl 1 M e (*b*) somente HCl 1 M.

difusão, pois ela é limitada pela velocidade de difusão do analito até o eletrodo. *Na análise quantitativa considera-se a corrente de difusão proporcional à concentração do analito*. A corrente de difusão é medida a partir da linha-base registrada sem a presença do analito na Figura 17-13*b*. A pequena **corrente residual**, na ausência de analito, é devida principalmente à redução de impurezas na solução e na superfície dos eletrodos. Em potencial suficientemente negativo (–1,2 V na Figura 17-13), a corrente aumenta rapidamente quando começa a redução do H^+ a H_2 na solução aquosa.

A análise quantitativa requer que a corrente do pico (a corrente de difusão) seja controlada pela velocidade com que o analito se difunde para o eletrodo. O analito também pode alcançar o eletrodo por convecção e por atração eletrostática. Minimizamos a convecção utilizando uma solução não agitada. A atração eletrostática é diminuída em altas concentrações de íons inertes (chamados de *eletrólitos de suporte*), como o HCl 1 M na Figura 17-13.

O oxigênio tem que estar ausente, pois o O_2 produz duas ondas polarográficas quando é reduzido inicialmente a H_2O_2 e depois a H_2O. Na Figura 17-11 N_2 é borbulhado através do analito por 10 minutos para remover o O_2. Então o borbulhamento é suspenso, mas um fluxo de N_2 é mantido sobre a superfície do líquido para evitar a presença de O_2. O líquido não deve ser agitado durante a medida para minimizar a convecção do analito para o eletrodo.

Durante os primeiros 50 anos da polarografia as medidas de corrente eram feitas continuamente, enquanto o Hg escoava por um capilar aberto. Cada gota crescia até cair, e era substituída por uma nova gota. Em consequência, a corrente oscilava de um valor pequeno quando a gota era pequena, até um valor alto, quando a gota era grande. Os polarogramas na literatura mais antiga apresentam oscilações sobrepostas sobre a curva da Figura 17-13*a*.

Correntes Faradaicas e Capacitivas

A corrente que procuramos medir na voltametria é a **corrente faradaica** devida à redução (ou oxidação) do analito no eletrodo de trabalho. Na Figura 17-13*a* a corrente faradaica se deve à redução do íon Cd^{2+} no eletrodo de Hg. Outra corrente, chamada de **corrente capacitiva** (ou *corrente de armazenamento*), interfere em cada medida. Para reposicionar o eletrodo de trabalho em um potencial mais negativo o potenciostato força elétrons na direção do eletrodo. Em resposta, os cátions presentes na solução se deslocam na direção do eletrodo e os ânions se afastam do eletrodo. Esse fluxo de íons e elétrons, chamado de *corrente capacitiva*, não é proveniente de reações redox. Tentamos minimizar essa corrente capacitiva, pois ela obscurece a corrente faradaica. A corrente capacitiva normalmente controla o limite de detecção na polarografia e na voltametria.

Corrente faradaica: é devida à reação redox que ocorre no eletrodo.
Corrente capacitiva: é devida à migração dos íons no sentido de um eletrodo, ou no sentido contrário, devido à atração e à repulsão eletrostática. As reações redox não têm nenhuma influência na corrente capacitiva.

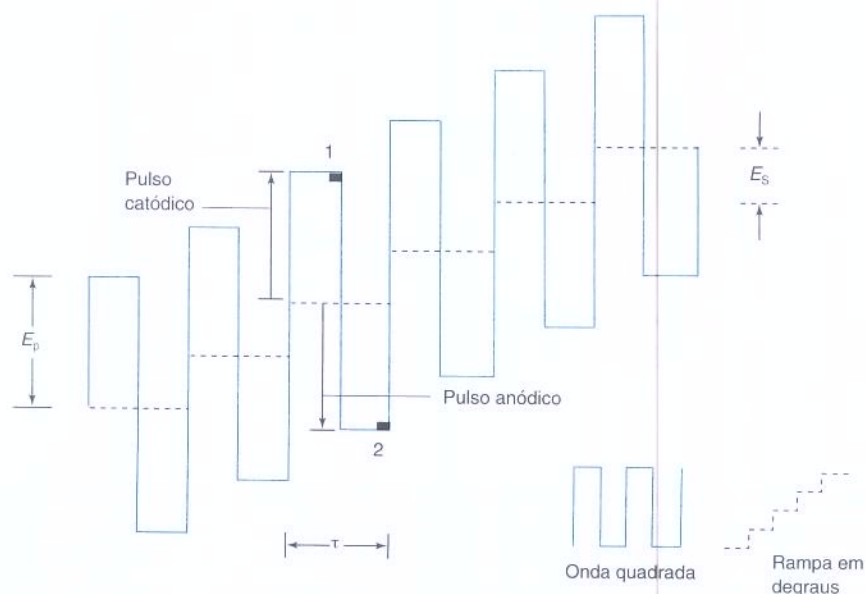
A Figura 17-12*c* mostra o comportamento das correntes faradaica e capacitiva, após cada degrau de potencial, na Figura 17-12*b*. O valor da corrente faradaica diminui, pois o analito não consegue se difundir para o eletrodo de uma maneira suficientemente rápida para manter a alta velocidade de reação. A corrente capacitiva diminui ainda mais rapidamente, pois os íons próximos ao eletrodo se redistribuem de modo rápido. A espera de 1 s, após cada degrau de potencial, assegura que a corrente faradaica ainda seja significativa e que a corrente capacitiva seja pequena.

Através da espera para a medição da corrente após cada degrau de potencial observamos uma corrente faradaica significativa devida à reação redox com pequena interferência da corrente capacitiva.

Voltametria de Onda Quadrada

O perfil de potencial mais eficiente para a polarografia ou para a voltametria, chamado de **voltametria de onda quadrada**, utiliza a forma de onda da Figura 17-14, que consiste em uma onda quadrada sobreposta sobre uma rampa escalonada em degraus.[3] Durante cada pulso catódico na Figura 17-14 ocorre uma concorrência entre as espécies do analito para

A altura ótima para a onda quadrada, E_p na Figura 17-14, é $50/n$ mV, onde n é o número de elétrons na meia reação. Para a Reação 17-10, $n = 2$, portanto, $E_p = 25$ mV.

Figura 17-14 Forma de onda na voltametria de onda quadrada. Os parâmetros típicos são: altura do pulso (E_p) = 25 mV, altura do degrau (E_s) = 10 mV e período do pulso (τ) = 5 ms. A corrente é medida nas regiões 1 e 2.

serem reduzidas na superfície do eletrodo. Durante o pulso anódico o analito que acabou de ser reduzido é reoxidado. O polarograma de onda quadrada da Figura 17-15 é a *diferença* na corrente entre os intervalos 1 e 2 da Figura 17-14. Os elétrons fluem do eletrodo para o analito no ponto 1 e na direção inversa no ponto 2. Como as duas correntes possuem sinais opostos, a diferença entre elas é maior do que as correntes isoladas. Como a diferença é representada graficamente, a forma do polarograma de onda quadrada da Figura 17-15 é essencialmente a derivada do polarograma por corrente amostrada.

Vantagens da voltametria de onda quadrada:
- Maior intensidade de sinal
- A forma do sinal (pico) permite melhor resolução de sinais vizinhos
- Medidas mais rápidas

Na voltametria de onda quadrada obtemos um sinal mais intenso do que na voltametria por amostragem de corrente, e a onda tem a forma de um pico. O limite de detecção diminui de ~10^{-5} M, na voltametria por amostragem de corrente, para ~10^{-7} M, na voltametria de onda quadrada. Como é mais fácil separar picos vizinhos do que ondas vizinhas, a polarografia de onda quadrada consegue separar espécies cujos potenciais de meia-onda diferem entre si de ~0,05 V, enquanto os potenciais devem diferir entre si de ~0,2 V para serem separados na polarografia por amostragem de corrente. A voltametria de onda quadrada é muito mais rápida do que as demais técnicas voltamétricas. O polarograma de onda quadrada da Figura 17-15 foi registrado em um quinto do tempo necessário para registrar o polarograma por amostragem de corrente. Em princípio, quanto menor for o período do pulso, τ, na Figura 17-14, maior o valor da corrente que poderemos observar. Na prática, um período de pulso de 5 ms é um limite mínimo prático para um equipamento comum.

Análise por redissolução:
1. Concentra-se inicialmente o analito em uma gota de Hg por redução.
2. Reoxida-se o analito tornando o potencial mais positivo.
3. Mede-se o sinal polarográfico durante a oxidação.

Análise por Redissolução

Na **análise por redissolução** o analito de uma solução diluída é primeiramente concentrado em uma gota de Hg (ou em um filme fino de Hg, ou no interior de um eletrodo sólido) através de eletrorredução. O analito é, então, *redissolvido* do eletrodo ao tornar o potencial mais positivo, desse modo oxidando-o de volta para a solução. A corrente medida durante a

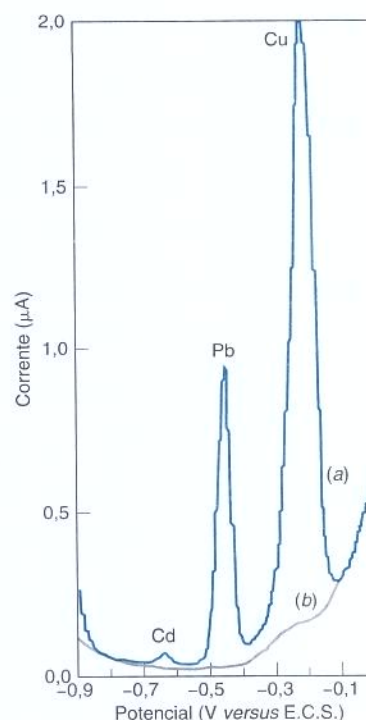
Figura 17-15 Comparação entre os polarogramas de uma solução de Cd^{2+} 5 mM em HCl 1 M. Os parâmetros operacionais estão definidos nas Figuras 17-12*b* e 17-14. Polarograma por corrente amostrada: duração da gota = 1 s, altura do degrau = 4 mV, tempo de amostragem = 17 ms. Polarograma de onda quadrada: duração da gota = 1 s, altura do degrau = 4 mV, período do pulso (τ) = 67 ms, altura do pulso = 25 mV, tempo de amostragem = 17 ms.

Figura 17-16 (*a*) Voltamograma de redissolução anódica do mel dissolvido em água e acidificado a pH 1,2 com HCl. Cd, Pb e Cu foram reduzidos, a partir da solução, em um filme fino de Hg por 5 minutos a −1,4 V (*versus* E.C.S.), antes de se registrar o voltamograma. (*b*) Voltamograma obtido sem a etapa de redução de 5 minutos. As concentrações de Cd e Pb no mel são 7 e 27 ng/g (ppb), respectivamente. A precisão da análise foi de 2-4%. [De Y. Li, F. Wahdat e R. Neeb, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1995**, *351*, 678.]

oxidação é proporcional à quantidade do analito que foi inicialmente depositado. A Figura 17-16 mostra um voltamograma de redissolução anódica de traços de Cd, Pb e Cu presentes no mel. A redissolução anódica é utilizada para medir Pb no sangue, e é uma ferramenta valiosa para rastrear crianças quanto à exposição ao chumbo.

A análise por redissolução é a técnica de voltametria mais sensível, pois o analito é concentrado a partir de uma solução diluída. Quanto maior for o tempo de concentração, mais sensível será a análise. Apenas uma fração do analito, a partir da solução, é depositada, de modo que o processo de deposição pode ser feito em um tempo reprodutível (tal como 5 minutos) com uma agitação feita também de maneira reprodutível. O limite de detecção é ~10^{-10} M.

Pergunte a Você Mesmo

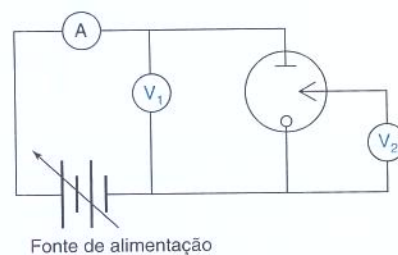
17-D. (a) Qual é a diferença entre as correntes faradaica e capacitiva?
(b) Por que é desejável esperar 1 s, após um pulso de potencial, antes de registrar a corrente na voltametria?
(c) Quais são as vantagens da polarografia de onda quadrada em relação à polarografia por corrente amostrada?
(d) Explique o que é feito na voltametria por redissolução anódica. Por que a redissolução é a técnica polarográfica mais sensível?

Termos Importantes

amálgama
amperometria
análise eletrogravimétrica
análise por redissolução
biossensor
corrente capacitiva
corrente de difusão
corrente faradaica
corrente residual
coulometria
eletrodo auxiliar
eletrodo de Clark
eletrodo de referência
eletrodo de trabalho
eletrólise
espécies eletroativas
mediador
onda polarográfica
polarografia
polarograma
potencial de meia-onda
potenciostato
voltametria
voltametria de onda quadrada
voltamograma

Problemas

17-1. (a) Diga qual é a ideia geral por trás da análise eletrogravimétrica.
(b) Como você pode saber quando uma deposição eletrogravimétrica está completa?

17-2. Como as medidas de corrente e tempo na Reação 17-2 nos permitem medir a quantidade de H_2S na Reação 17-3?

17-3. No diagrama a seguir, ——o é o símbolo para o eletrodo de trabalho, ——| é o eletrodo auxiliar e ——▸ é o eletrodo de referência. Qual a diferença de potencial, V_1 ou V_2, que é mantida constante em uma eletrólise com três eletrodos?

17-4. Explique a função de cada eletrodo na célula polarográfica da Figura 17-11.

17-5. Qual é a diferença entre as correntes faradaica e capacitiva e por que esperamos 1 s após cada degrau de voltagem, na Figura 17-12*b*, antes de medir a corrente?

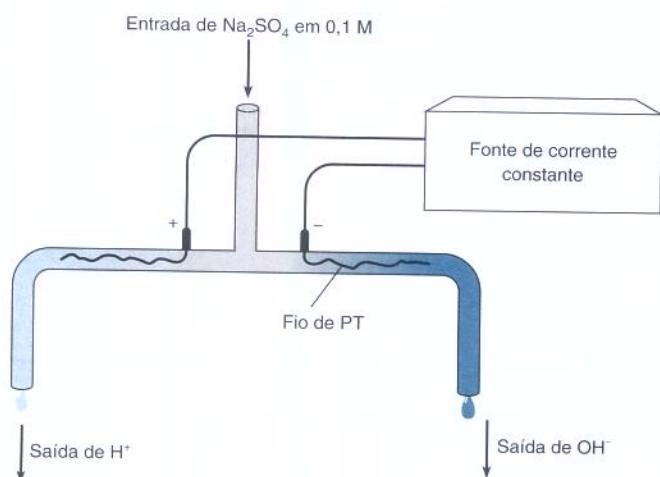
17-6. Uma alíquota de 50,0 mL de uma solução desconhecida de Cu(II) foi exaustivamente eletrolisada para depositar todo o cobre no catodo. A massa do catodo era de 15,327 g antes da eletrólise e 16,414 g após a eletrólise. Encontre a molaridade do Cu(II) na solução desconhecida.

17-7. Uma solução contendo 0,402 49 g de $CoCl_2 \cdot xH_2O$ (um sólido com um número desconhecido de moléculas de água de hidratação) foi exaustivamente eletrolisada para depositar 0,099 37 g de cobalto metálico sobre um catodo de platina através da reação $Co^{2+} + 2e^- \longrightarrow Co(s)$. Calcule o número de mols de água por mol de cobalto no reagente.

17-8. Os íons que reagem com o Ag^+ podem ser determinados eletrogravimetricamente através de suas deposições sobre um anodo de prata: $Ag(s) + X^- \longrightarrow AgX(s) + e^-$. Qual será a massa final de um anodo utilizado para eletrolisar 75,00 mL de KSCN 0,023 80 M se a massa inicial do anodo é 12,463 8 g?

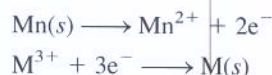
17-9. 0,326 8 g de uma amostra contendo lactato de chumbo, $Pb(CH_3CHOHCO_2)_2$ (MF 385,3), mais material inerte, foram eletrolisados para produzir 0,111 1 g de PbO_2 (MF 239,2). O PbO_2 foi depositado no anodo ou no catodo? Determine a porcentagem em massa do lactato de chumbo na amostra.

17-10. O $H_2S(aq)$ é analisado por titulação com I_2 coulometricamente gerado nas Reações 17-2 e 17-3. Em 50,00 mL de uma amostra desconhecida de H_2S foram adicionados 4 g de KI. A eletrólise requereu 812 s a 52,6 mA. Determine a concentração de H_2S (μg/L) na amostra.

17-11. O OH^- gerado no lado direito da aparelhagem do diagrama foi utilizado para titular uma amostra ácida.

(a) Que reações químicas produzem OH^- e H^+?

(b) Se uma corrente de 89,2 mA por 666 s foi necessária para alcançar o ponto final da titulação de 5,00 mL de uma amostra ácida, HA, qual era a molaridade de HA?

17-12. Em uma célula eletrolítica de 1,00 L, contendo inicialmente Mn^{2+} 0,025 0 M e outro íon metálico, M^{3+}, inserem-se eletrodos de Mn e Pt. As reações são

$$Mn(s) \longrightarrow Mn^{2+} + 2e^-$$
$$M^{3+} + 3e^- \longrightarrow M(s)$$

(a) O eletrodo de Mn é o anodo ou o catodo?

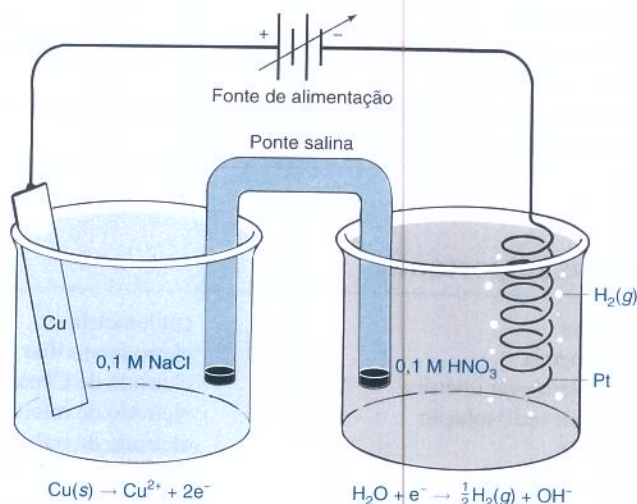
(b) Uma corrente constante de 2,60 A foi passada através da célula por 18,0 minutos, causando a deposição de 0,504 g do metal M sobre o eletrodo de Pt. Qual é a massa atômica de M?

(c) Qual será a concentração de Mn^{2+} na célula no final do experimento?

17-13. A sensibilidade de um coulômetro é controlada pela sua transferência de corrente mínima em seu tempo mínimo. Suponha que 5 mA possam ser transferidos em 0,1 s.

(a) Quantos mols de elétrons são transferidos a 5 mA por 0,1 s?

(b) Quantos mililitros de uma solução 0,01 M de um agente redutor de dois elétrons são necessários para transferir a mesma quantidade de elétrons?

17-14. A célula eletrolítica mostrada a seguir trabalha em uma corrente constante de 0,021 96 A. Em um lado, 49,22 mL de H_2 foram produzidos (a 303 K e 0,996 bar); no outro lado, Cu metálico foi oxidado a Cu^{2+}.

(a) Quantos mols de H_2 foram produzidos? (Veja o Problema 16-15 para a lei dos gases ideais.)

(b) Se 47,36 mL de EDTA foram necessários para titular o Cu^{2+} produzido pela eletrólise, qual era a molaridade do EDTA?

(c) Por quantas horas a eletrólise foi realizada?

17-15. Uma mistura de tricloroacetato e dicloroacetato pode ser analisada através da redução seletiva em uma solução contendo KCl 2 M, NH_3 2,5 M e NH_4Cl 1 M. Em um potencial sobre um catodo de mercúrio de −0,90 V (*versus* E.C.S), somente o tricloroacetato é reduzido:

$$Cl_3CCO_2^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow Cl_2CHCO_2^- + OH^- + Cl^-$$

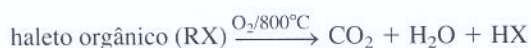
Em um potencial de −1,65 V, o dicloroacetato reage:

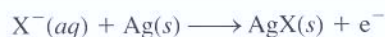
$$Cl_2CHCO_2^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow ClCH_2CO_2^- + OH^- + Cl^-$$

Uma mistura higroscópica de ácido tricloroacético (MF 163,39) e ácido dicloroacético (MF 128,94), contendo uma

quantidade desconhecida de água, pesou 0,721 g. Em uma eletrólise com potencial controlado, 224 C passaram a −0,90 V e 758 C foram necessários para completar a eletrólise a −1,65 V. Calcule a massa percentual de cada ácido na mistura.

17-16. O cloro tem sido utilizado por décadas para desinfetar a água potável. Um efeito colateral indesejado desse tratamento é a reação do cloro com impurezas orgânicas para criar compostos organoclorados, alguns dos quais podem ser tóxicos. O monitoramento do haleto orgânico total (designado TOX) é agora necessário para diversos fornecedores de água nos Estados Unidos. Um procedimento-padrão para determinar o TOX é passar a água através de carvão ativo, que adsorve compostos orgânicos. Então, o carvão é queimado para liberar haletos de hidrogênio:

$$\text{haleto orgânico (RX)} \xrightarrow{O_2/800°C} CO_2 + H_2O + HX$$

O HX é absorvido em solução aquosa e medido por titulação coulométrica automática com um anodo de prata:

$$X^-(aq) + Ag(s) \longrightarrow AgX(s) + e^-$$

Quando 1,00 L de água potável foi analisado, uma corrente de 4,23 mA foi necessária durante 387 s. Um branco preparado pela oxidação do carvão necessitou 6 s a 4,23 mA. Expresse o TOX da água potável em micromols de halogênio por litro. Se todo o halogênio é cloro, expresse o TOX em microgramas de Cl por litro.

17-17. *Propagação da incerteza.* Em uma medição extremamente exata da constante de Faraday, um anodo de prata pura foi oxidado a Ag^+ por uma corrente constante de 0,203 639 0 (±0,000 000 4) A durante 18 000,075 (±0,010) s para gerar uma perda de massa de 4,097 900 (±0,000 003) g no anodo. Dado que a massa atômica da Ag é 107,868 2 (±0,000 2), determine o valor da constante de Faraday e sua incerteza.

17-18. **(a)** Como um eletrodo de Clark mede a concentração de O_2 dissolvido?

(b) O que significa quando dizemos que a concentração de O_2 dissolvido é "0,20 bar"? Qual é a molaridade real de O_2?

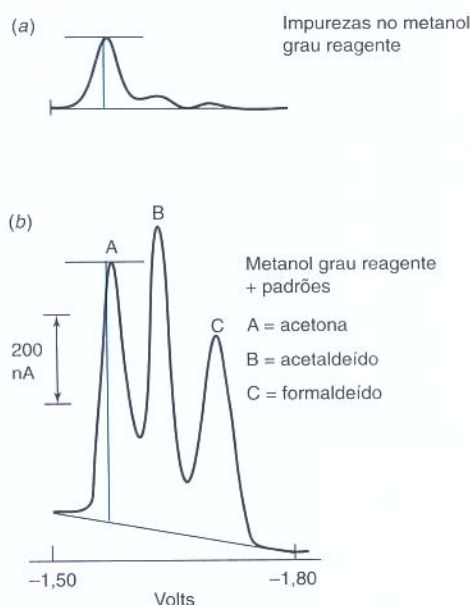
17-19. Quais são as vantagens de um eletrodo de mercúrio gotejante na polarografia? Por que a polarografia é muito mais utilizada para estudar reduções do que oxidações?

17-20. Suponha que foi observada uma corrente do pico de 3,9 μA na oxidação de 50 mL de ácido ascórbico 2,4 M no experimento das Figuras 17-9 e 17-10. Suponha que esta corrente fluiu durante 10 minutos no curso de diversas medidas. A partir da corrente e do tempo, calcule que fração do ácido ascórbico é oxidada no eletrodo. É correto dizer que a concentração do ácido ascórbico é aproximadamente constante durante as medidas?

17-21. *Curva de calibração e estimativa do erro.* As seguintes correntes de difusão polarográficas foram medidas a −0,6 V para o $CuSO_4$ em NH_4Cl 2 M/NH_3 2 M. Utilize o método dos mínimos quadrados para estimar a molaridade (e sua incerteza) de uma solução desconhecida dando I_d = 15,6 μA.

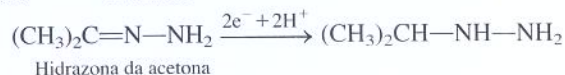
$[Cu^{2+}]$ (mM)	I_d (μA)	$[Cu^{2+}]$ (mM)	I_d (μA)
0,039 3	0,256	0,990	6,37
0,078 0	0,520	1,97	13,00
0,158 5	1,058	3,83	25,0
0,489	3,06	8,43	55,8

17-22. A droga Librium dá uma onda polarográfica com $E_{1/2}$ = −0,265 V (*versus* E.C.S.) em H_2SO_4 0,05 M. 50,0 mL de uma amostra contendo Librium produzem uma altura de onda de 0,37 μA. Quando 2,00 mL de Librium 3,00 M em H_2SO_4 0,05 M foram adicionados a amostra, a altura da onda aumentou para 0,80 μA. Determine a molaridade do Librium na amostra.

17-23. Um polarograma de metanol em grau reagente é mostrado na curva *a*. A curva *b* mostra o metanol reagente com adições de acetona 0,001 00% em massa, acetaldeído 0,001 00% em massa e formaldeído 0,001 00% em massa. Estime a porcentagem em massa da acetona no metanol grau reagente.

[D.B. Palladino, *Am. Lab.* August 1992, p. 56.]

As escalas são as mesmas em ambos os painéis. As soluções foram preparadas pela diluição de 25 mL de metanol até 100 mL com água contendo tampão e sulfato de hidrazina, que reage com compostos carbonílicos para formar hidrazonas eletroativas. Um exemplo é mostrado a seguir:

$$\underset{\text{Acetona}}{(CH_3)_2C{=}O} + \underset{\text{Hidrazina}}{H_2N{-}NH_2} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{Hidrazona da acetona}}{(CH_3)_2C{=}N{-}NH_2} \xrightarrow{2e^- + 2H^+} (CH_3)_2CH{-}NH{-}NH_2$$

17-24. O Problema 5-20 mostra adições de padrão de Cu^{2+} à água de torneira acidificada, medidas por voltametria por redissolução anódica em um eletrodo de Ir sólido.

(a) Que reação ocorre durante o estágio de concentração da análise?

(b) Que reação ocorre durante o estágio de redissolução da análise?

17-25. *Adição-padrão.* O cromo é um elemento traço essencial presente num teor entre 3-10 ppb no sangue. Ele pode ser medido por voltametria por redissolução catódica, após o sangue ter sido digerido por um oxidante poderoso para destruir a matéria orgânica.[4] A adição-padrão de Cr(IV) ao sangue antes da digestão dá as seguintes (fictícias) correntes de redissolução:

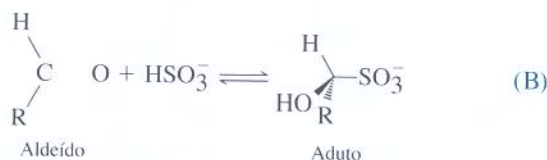
Adição-padrão (ppb)	Corrente do pico (μA)
0	9
0,26	13
0,78	18

Em cada experimento, 0,50 mL de sangue foram tratados com padrão de Cr(IV) e oxidante. Após a digestão a solução foi levada a um volume final de 20,0 mL antes da análise por redissolução. Prepare um gráfico de adição-padrão para o caso do volume final constante. Encontre a concentração (e a incerteza) de Cr no volume de 20,0 mL e no volume original de 0,50 mL de sangue.

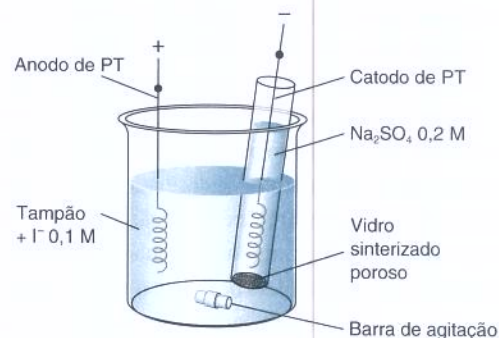
17-26. *Titulação coulométrica do sulfito em vinho.*[5] O dióxido de enxofre é adicionado a vários alimentos como um preservativo. Em solução aquosa, as seguintes espécies estão em equilíbrio:

$$\underset{\text{Dióxido de enxofre}}{SO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{Ácido sulfuroso}}{H_2SO_3} \rightleftharpoons \underset{\text{Bissulfito}}{HSO_3^-} \rightleftharpoons \underset{\text{Sulfito}}{SO_3^{2-}} \qquad \text{(A)}$$

O bissulfito reage com o grupo aldeído no alimento próximo do pH neutro:

$$\underset{\text{Aldeído}}{R(H)C{=}O} + HSO_3^- \rightleftharpoons \underset{\text{Aduto}}{R(H)(HO)C{-}SO_3^-} \qquad \text{(B)}$$

O sulfito é liberado do aduto em NaOH 2 M e pode ser analisado através de sua reação com I_3^- para produzir I^- e sulfato. O excesso de I_3^- deve estar presente para alcançar a reação quantitativa.

Aqui está um procedimento coulométrico de análise do sulfito total em vinho branco. O sulfito total significa todas as espécies na Reação A e o aduto na Reação B. Utilizamos o vinho branco para permitir a visualização da coloração do ponto final com amido-iodo.

1. Misture 9,00 mL de vinho com 0,8 g de NaOH e dilua a 10,00 mL. O NaOH libera o sulfito dos seus adutos orgânicos.
2. Produza uma quantidade conhecida de I_3^- no eletrodo de trabalho (o anodo) pela passagem de uma corrente conhecida através da seguinte célula, por um tempo conhecido.

O béquer contém 30 mL de tampão acetato 1 M (pH 3,7) mais KI 0,1 M. A reação no catodo é a redução da H_2O a $H_2 + OH^-$. O catodo está contido em um tubo de vidro com um vidro sinterizado poroso, através do qual os íons difundem vagarosamente. O sinterizado retarda a difusão do OH^- para o compartimento principal, onde ele poderia reagir com o I_3^- para produzir IO^-.

3. Produza I_3^- no anodo com corrente de 10,0 mA durante 4,00 minutos.
4. Injete 2,000 mL da solução de vinho/NaOH na célula, onde o sulfito reage com o I_3^-, deixando excesso de I_3^-.
5. Adicione 0,500 mL de tiossulfato 0,050 7 M para consumir o I_3^- através da Reação 16-21 e deixar excesso de tiossulfato.
6. Adicione o indicador de amido à célula e produza I_3^- fresco com corrente constante de 10,0 mA. Um tempo de 131 s é necessário para consumir o excesso de tiossulfato e alcançar o ponto final indicado pelo amido.

(a) Em que intervalos de pH cada forma do ácido sulfuroso é predominante?

(b) Escreva as meias reações balanceadas para o anodo e o catodo.

(c) Em pH 3,7, a forma dominante do ácido sulfuroso é o HSO_3^- e a forma dominante do ácido sulfúrico é o SO_4^{2-}. Escreva as reações balanceadas entre o I_3^- e o HSO_3^- e entre o I_3^- e o tiossulfato.

(d) Ache a concentração de sulfito total no vinho não diluído.

Como Você Faria Isso?

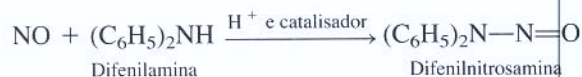
17-27. O nitrito (NO_2^-) é um potencial agente cancerígeno para os humanos, mas ele é também um importante preservativo em alimentos como o bacon e o cachorro quente. O nitrito e o nitrato (NO_3^-) nos alimentos podem ser medidos através do seguinte procedimento:

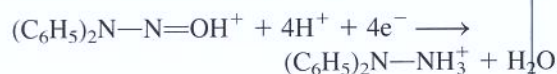
1. 10,0 g de amostra do alimento são misturados com 82 mL de NaOH 0,07 M, transferidos para um balão volumétrico de 200 mL e aquecidos em banho-maria por 1 h. Então, 10 mL de $ZnSO_4$ 0,42 M são adicionados; após um aquecimento adicional de 10 minutos, a mistura é resfriada e diluída a 200 mL.
2. Depois de os sólidos assentarem, uma alíquota da solução sobrenadante é misturada com 200 mg de carvão ativo para remover solutos orgânicos, e filtrada.

3. Uma alíquota de 5,00 mL da solução filtrada é colocada em um tubo de ensaio contendo 5 mL de H_2SO_4 9 M e 150 μL de NaBr 85% em massa, que reage com o nitrito, mas não com o nitrato:

$$HNO_2 + Br^- \longrightarrow NO(g) + Br_2$$

4. O NO é transportado através do borbulhamento de N_2 purificado, que é subsequentemente passado através de uma solução de captura para converter o NO em difenilnitrosamina:

$$\underset{\text{Difenilamina}}{NO + (C_6H_5)_2NH} \xrightarrow{H^+ \text{ e catalisador}} \underset{\text{Difenilnitrosamina}}{(C_6H_5)_2N—N{=}O}$$

5. A difenilnitrosamina ácida é analisada por amperometria em −0,66 V (*versus* Ag|AgCl) para medir o NO liberado da amostra de alimento:

$$(C_6H_5)_2N—N{=}OH^+ + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow (C_6H_5)_2N—NH_3^+ + H_2O$$

6. Para medir o nitrato, 6 mL adicionais de H_2SO_4 18 M são adicionados ao tubo da amostra no passo 3. O ácido promove a redução do HNO_3 a NO que é, então, purgado com N_2, capturado e analisado da mesma forma descrita nos passos 4 e 5.

$$HNO_3 + Br^- \xrightarrow{\text{ácido forte}} NO(g) + Br_2$$

10,0 g de uma amostra de bacon produziram uma corrente de 8,9 μA no passo 5, que aumenta para 23,2 μA no passo 6. (O passo 6 mede a soma dos sinais do nitrito e do nitrato, não somente o sinal do nitrato.) Em um segundo experimento, os 5,00 mL da amostra do passo 3 foram fortificados com a adição-padrão de 5,00 μg de íon NO_2^-. A análise foi repetida para dar correntes de 14,6 μA no passo 5 e 28,9 μA no passo 6.

(a) Encontre o teor de nitrito do bacon, expresso em microgramas por grama de bacon.

(b) A partir da relação dos sinais devidos ao nitrato e ao nitrito no primeiro experimento, ache as microgramas de nitrato por grama de bacon.

Notas e Referências

1. L. C. Clark, R. Wolf, D. Granger e A. Taylor, "Continuous Recording of Blood Oxygen Tension by Polarography," *J. Appl. Physiol.* **1953**, *6*, 189. Para construir um eletrodo para o oxigênio, veja J. E. Brunet, J. I. Gardiazabal e R. Schrebler, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 677.

2. Faça um eletrodo amperométrico enzimático para a glicose; M. C. Blanco-López, M. J. Lobo-Castañón e A. J. Miranda-Ordieres, *J. Chem. Ed.* **2007**, *84*, 677.

3. Para uma excelente explicação sobre a voltametria de onda quadrada, veja J. G. Osteryoung e R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 101A.

4. L. Young, K. C. Armstrong, R. N. Dansby-Sparks, N. A. Carrington, J. Q. Chambers e Z.-L Xue, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 7582.

5. D. Lowinsohn e M. Bertotti, *J. Chem. Ed.* **2002**, *79*, 103. Algumas outras espécies no vinho, além do sulfito, reagem com I_3^-. Uma titulação em branco para corrigir tais reações é descrita neste artigo.

Leitura Complementar

J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 3rd ed. (New York: Wiley-VCH, 2006).

P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Application* (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2003).

A. M. Bond, *Broadening Electrochemical Horizons* (Oxford: Oxford University Press, 2002).

A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods and Applications*, 2nd ed. (New York: Wiley, 2001).

A. J. Cunningham, *Introduction to Bioanalytical Sensors* (New York: Wiley, 1998).

D. Diamond, *Principles of Chemical and Biological Sensors* (New York: Wiley, 1998).

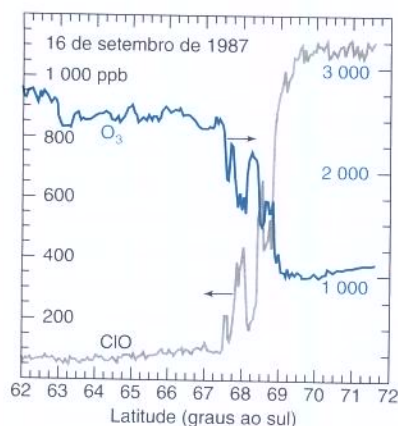
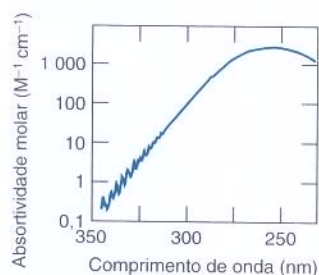
G. Ramsay, *Commercial Biosensors: Applications to Clinical, Bioprocess, and Environmental Samples* (New York: Wiley, 1998).

B. Eggins, *Biosensors* (Chichester, UK: Wiley Teubner, 1996).

P. Vanysek, *Modern Techniques in Electroanalysis* (New York: Wiley, 1996).

J. Wang, *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications* (Deerfield Beach, FL: VCH Publishers, 1984).

M. Alvarez-Icaza and U. Bilitewski, "Mass Production of Biosensors," *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 525A.

O Buraco na Camada de Ozônio

Concentrações de O_3 e ClO medidas espectroscopicamente (medidas em ppb = nL/L) na estratosfera próxima do Polo Sul em 1987. Quando o ClO aumenta o O_3 diminui, em concordância com a sequência de reações nesta página. [De J. G. Anderson, W. H. Brune e M. H. Proffitt, *J. Geophys. Res.* 1989, *94D*, 11465.]

Espectro do ozônio, mostrando o máximo de absorção da radiação ultravioleta em um comprimento de onda próximo de 260 nm. Nesse comprimento de onda uma camada de ozônio é mais opaca do que uma camada de ouro de mesma massa. [De R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres* (Oxford: Claredon Press, 1991).]

O ozônio, formado nas altitudes entre 20 e 40 km pela ação da radiação ultravioleta solar ($h\nu$) sobre o O_2, absorve a radiação ultravioleta que causa queimaduras solares e câncer de pele:

$$O_2 \xrightarrow{h\nu} 2O \qquad O + O_2 \longrightarrow \underset{\text{Ozônio}}{O_3}$$

Em 1985, a British Antarctic Survey (responsável pelos interesses do Reino Unido na Antártida) relatou que o ozônio sobre a Antártida havia diminuído em 50% no início da primavera, em relação aos níveis observados nos 20 anos precedentes. Esse "buraco no ozônio" surgia somente no início da primavera e se aprofundou em quatro décadas.[1]

A destruição do ozônio tem início com os clorofluorcarbonos, tal como o Freon-12 (CCl_2F_2) usado na refrigeração. Esses compostos de longa vida se difundem para a estratosfera, onde catalisam a decomposição do ozônio:

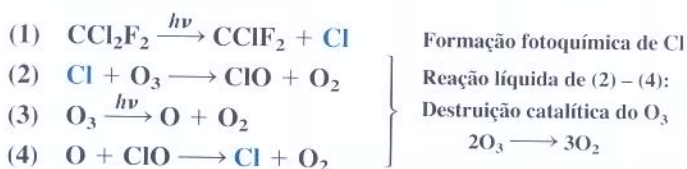
$$(1) \quad CCl_2F_2 \xrightarrow{h\nu} CClF_2 + Cl \qquad \text{Formação fotoquímica de Cl}$$

$$(2) \quad Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$$

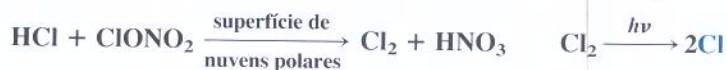
$$(3) \quad O_3 \xrightarrow{h\nu} O + O_2$$

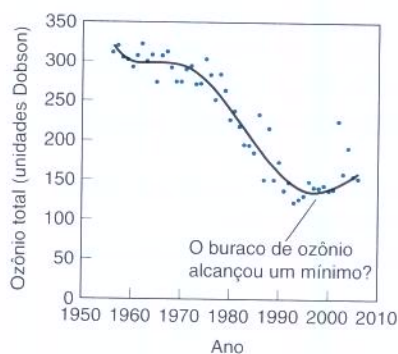
$$(4) \quad O + ClO \longrightarrow Cl + O_2$$

Reação líquida de (2) – (4): Destruição catalítica do O_3

$$2O_3 \longrightarrow 3O_2$$

O Cl produzido na etapa 4 retorna para destruir outra molécula de ozônio na etapa 2. Um único átomo de Cl nessa reação em cadeia pode destruir $>10^5$ moléculas de O_3. A cadeia é interrompida quando Cl ou ClO reage com hidrocarbonetos ou NO_2 para formar HCl ou $ClONO_2$.

As nuvens estratosféricas catalisam a reação do HCl com o $ClONO_2$ para formar Cl_2, que é separado pela luz solar em átomos de Cl que iniciam a destruição do O_3:

$$HCl + ClONO_2 \xrightarrow[\text{nuvens polares}]{\text{superfície de}} Cl_2 + HNO_3 \qquad Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl$$

As nuvens precisam do frio do inverno para se formarem. Quando o sol nasce no Polo Sul em setembro e outubro e as nuvens ainda estão presentes, as condições são perfeitas para a destruição do O_3.

Para proteger a vida contra a radiação ultravioleta, tratados internacionais agora proíbem ou eliminam gradativamente os clorofluorcarbonos. Contudo, tanto já foi liberado que não se espera que a depleção do ozônio retorne aos seus valores históricos até o final do século XXI.

Ozônio atmosférico médio em outubro em Halley, na Antártida. As *unidades Dobson* são uma medida de ozônio total. [De J. D. Shanklin, British Antarctic Survey, www.antarctica.ac.uk/met/jds/ozone.]

CAPÍTULO 18

Faça-se a Luz

A absorção e a emissão de *radiação eletromagnética* (um termo imaginário para a luz) são características moleculares utilizadas na análise quantitativa e na análise qualitativa. Este capítulo discute aspectos básicos da **espectrofotometria** – a utilização de radiação eletromagnética para medir concentrações de substâncias químicas –, e o Capítulo 19 fornece mais detalhes sobre instrumentação e aplicações.

Na sequência da descoberta do "buraco" de ozônio da Antártida, em 1985, a química atmosférica Susan Solomon liderou a primeira expedição, em 1986, especificamente destinada a realizar medições químicas da atmosfera da Antártida através da utilização de balões de alta altitude e de espectroscopia baseada em terra. A expedição descobriu que a diminuição do ozônio ocorria após o nascer do sol no polo e que a concentração de cloro quimicamente ativo na estratosfera era 100 vezes maior do que a prevista pela química em fase gasosa. O grupo de Solomon identificou o cloro como o culpado pela destruição do ozônio, e as nuvens estratosféricas polares como a superfície catalítica responsável pela liberação de tanto cloro.

18-1 Propriedades da Luz

A luz pode ser descrita tanto como ondas quanto como partículas. As ondas luminosas consistem em campos magnéticos e elétricos oscilantes perpendiculares (Figura 18-1). O **comprimento de onda**, λ, é a distância pico a pico entre as ondas. A **frequência**, ν, é o número de oscilações que a onda faz a cada segundo. A unidade de frequência é o *segundo recíproco*, s^{-1}. Uma oscilação por segundo é também chamada de 1 **hertz** (Hz). Portanto, uma frequência de $10^9\ s^{-1}$ é dita 10^9 Hz, ou um *gigahertz* (GHz). O produto da frequência vezes o comprimento de onda é c, a velocidade da luz ($2{,}998 \times 10^8$ m/s no vácuo):

Relação entre frequência e comprimento de onda:

$$\nu\lambda = c \qquad (18\text{-}1)$$

Exemplo **Relacionando Comprimento de Onda e Frequência**

Qual é o comprimento de onda da radiação do seu forno de micro-ondas, cuja frequência é de 2,45 GHz?

SOLUÇÃO Primeiramente, reconhecemos que 2,45 GHz significam $2{,}45 \times 10^9$ Hz = $2{,}45 \times 10^9\ s^{-1}$. A partir da Equação 18-1 escrevemos

Figura 18-1 Radiação eletromagnética *plano polarizada* de comprimento de onda λ, propagando-se ao longo do eixo x. O campo elétrico oscila no plano xy e e o campo magnético oscila no plano xz. Normalmente a luz não polarizada possui componentes dos campos magnético e elétrico em todos os planos.

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2{,}998 \times 10^8 \text{ m/s}}{2{,}45 \times 10^9 \text{ s}^{-1}} = 0{,}122 \text{ m}$$

Teste a Você Mesmo Qual é a frequência da luz verde com $\lambda = 500$ nm? (**Resposta:** $6{,}00 \times 10^{14}$ s^{-1} = 600 THz)

A luz pode também ser imaginada como partículas chamadas **fótons**. A energia, E (medida em joules, J), de um fóton é proporcional à sua frequência:

Relação entre energia e frequência: $E = h\nu$ (18-2)

As constantes físicas se encontram listadas na guarda do livro.

onde h é a *constante de Planck* ($= 6{,}626 \times 10^{-34}$ J · s).

Combinando as Equações 18-1 e 18-2, podemos escrever

$$E = h\frac{c}{\lambda} = hc\frac{1}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (18\text{-}3)$$

A energia aumenta conforme
- a frequência (ν) aumenta
- o comprimento de onda (λ) diminui
- o número de onda ($\tilde{\nu}$) aumenta

onde $\tilde{\nu}$ ($= 1/\lambda$) é chamado de **número de onda**. A energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda e diretamente proporcional ao número de onda. A luz vermelha, com um comprimento de onda mais longo que o da luz azul, é menos energética do que a luz azul. A unidade SI para o número de onda é o m^{-1}. Contudo, a unidade mais comum para o número de onda é o cm^{-1}, lido como "centímetro a menos um" ou "número de onda". O número de onda é mais comum na espectroscopia de infravermelho.

As regiões do **espectro eletromagnético** são mostradas na Figura 18-2. A luz visível – o tipo que nossos olhos detectam – representa apenas uma pequena parte do espectro eletromagnético.

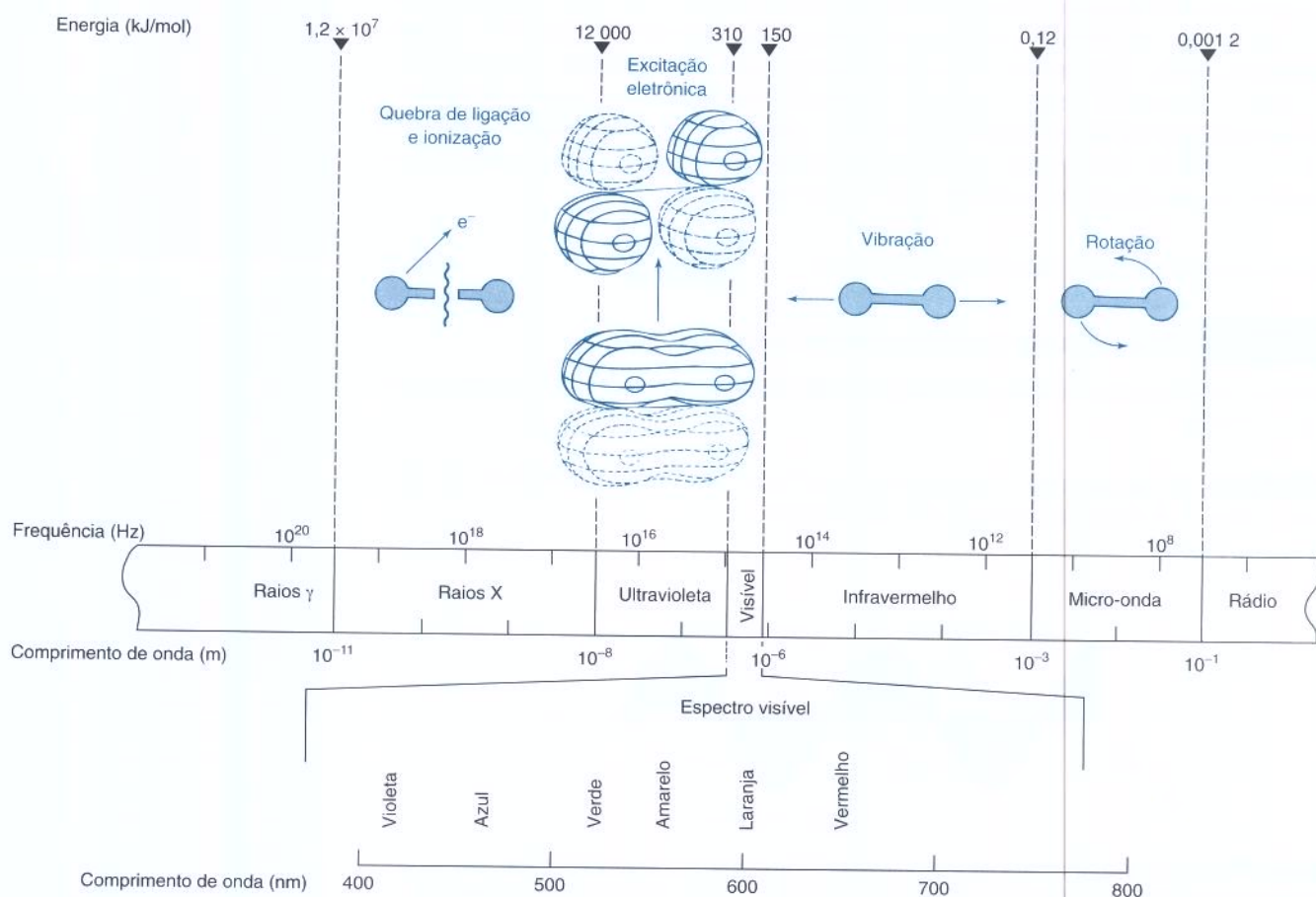



Figura 18-2 O espectro eletromagnético, mostrando os processos moleculares representativos que ocorrem quando a radiação em cada região é absorvida. O espectro visível abrange o intervalo de comprimento de onda de 380 a 780 nanômetros (1 nm = 10^{-9} m).

O estado de mais baixa energia de uma molécula é chamado de **estado fundamental**. Quando uma molécula absorve um fóton sua energia aumenta, e dizemos que a molécula é promovida para um **estado excitado** (Figura 18-3). Se a molécula emite um fóton, sua energia diminui. A Figura 18-2 indica que a radiação de micro-ondas estimula as moléculas a realizar rotações mais rápidas. Um forno de micro-ondas aquece o alimento aumentando a energia rotacional da água do alimento. A radiação infravermelha excita as vibrações das moléculas. A radiação visível e a ultravioleta promovem elétrons a estados de energia mais altos. (As moléculas que absorvem luz visível são coloridas.) Os raios X e a radiação ultravioleta de comprimento de onda curto são nocivas, pois rompem ligações químicas e ionizam as moléculas, sendo esta a razão pela qual você deve minimizar sua exposição aos raios X médicos.

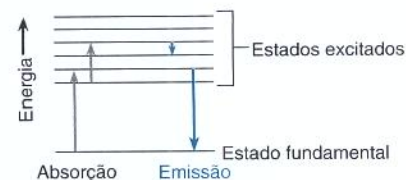



Figura 18-3 A absorção de luz aumenta a energia de uma molécula. A emissão de luz diminui sua energia.

Exemplo As Energias dos Fótons

Em quantos joules é aumentada a energia de uma molécula quando ela absorve **(a)** luz visível com comprimento de onda de 500 nm ou **(b)** radiação infravermelha com número de onda de 1 251 cm^{-1}?

SOLUÇÃO **(a)** O comprimento de onda visível é 500 nm = 500×10^{-9} m.

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

$$= (6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})\left(\frac{2{,}998 \times 10^{8}\ \text{m/s}}{500 \times 10^{-9}\ \text{m}}\right) = 3{,}97 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

Essa é a energia de um fóton absorvido por uma molécula. Se um mol de moléculas absorve um mol de fótons, o aumento de energia é

$$E = \left(3{,}97 \times 10^{-19}\ \frac{\text{J}}{\text{molécula}}\right)\left(6{,}022 \times 10^{23}\ \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}\right)$$

$$= 2{,}39 \times 10^{5}\ \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\left(2{,}39 \times 10^{5}\ \frac{\text{J}}{\text{mol}}\right)\left(\frac{1\ \text{kJ}}{1\,000\ \text{J}}\right) = 239\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

(b) Quando é dado o número de onda, utilizamos a Equação 18-3. Primeiramente convertemos a unidade do número de onda cm^{-1} em m^{-1} com o fator de conversão 100 cm/m. A energia de um fóton é

$$E = hc\tilde{\nu} = (6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})\left(2{,}998 \times 10^{8}\ \frac{\text{m}}{\text{s}}\right)\underbrace{(1\,251\ \text{cm}^{-1})\left(100\ \frac{\text{cm}}{\text{m}}\right)}_{\text{Conversão de cm}^{-1}\text{ em m}^{-1}}$$

$$= 2{,}485 \times 10^{-20}\ \text{J}$$

Multiplicando pelo número de Avogadro, encontramos que esta energia do fóton corresponde a 14,97 kJ/mol, que cai na região do infravermelho e excita as vibrações moleculares.

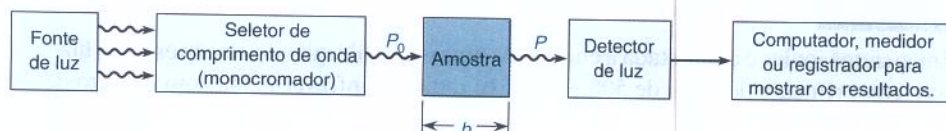
Teste a Você Mesmo Dizemos que o primeiro estado vibracional excitado do H_2 se encontra "4 160 cm^{-1} acima do estado fundamental." Determine a energia (kJ/mol) do H_2 neste estado. (**Resposta:** 49,76 kJ/mol)

Pergunte a Você Mesmo

18-A. Qual é a frequência (Hz), o número de onda (cm^{-1}) e a energia (kJ/mol) da luz com comprimento de onda de **(a)** 100 nm; **(b)** 500 nm; **(c)** 10 μm e **(d)** 1 cm? Em que região espectral se encontra cada tipo de radiação e que processo molecular ocorre quando a radiação é absorvida?

18-2 Absorção de Luz

Um **espectrofotômetro** mede a transmissão de luz. Se uma substância absorve luz, a *energia radiante* de um feixe de luz diminui conforme ele passa através da substância. A potência radiante, P, é a energia por segundo por unidade de área do feixe. A luz com uma faixa muito estreita de comprimentos de onda é dita **monocromática** ("uma cor"). Na Figura 18-4 a luz passa através de um *monocromador*, um dispositivo que seleciona uma estreita banda de comprimentos de onda. Esta luz com potência radiante P_0 atinge uma amostra com comprimento b. A potência radiante do feixe emergente do outro lado da amostra é P. Parte da luz pode ser absorvida pela amostra, portanto $P \leq P_0$.

Figura 18-4 Representação esquemática de um experimento espectrofotométrico de feixe simples.

Transmitância, Absorbância e a Lei de Beer

A **transmitância**, T, é a fração da luz incidente que passa através de uma amostra.

Transmitância:
$$T = \frac{P}{P_0} \tag{18-4}$$

A transmitância se encontra no intervalo entre 0 e 1. Se nenhuma luz é absorvida, a transmitância é 1. Se toda a luz é absorvida, a transmitância é 0. A *transmitância percentual* ($100T$) varia de 0% a 100%. Uma transmitância de 30% significa que 70% da luz não passam através da amostra.

A grandeza de maior utilidade para a análise química é a **absorbância**, A, definida como

Naturalmente, você se lembra de que $\log\left(\frac{1}{x}\right) = -\log x$.

Absorbância:
$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\log T \tag{18-5}$$

P/P_0	% T	A
1	100	0
0,1	10	1
0,01	1	2

Quando nenhuma luz é absorvida, $P = P_0$ e $A = 0$. Se 90% da luz são absorvidos, 10% são transmitidos e $P = P_0/10$. Essa razão corresponde a $A = 1$. Se 1% da luz é transmitido, $A = 2$.

Exemplo **Absorbância e Transmitância**

Que absorbância corresponde à transmitância de 99%? E à transmitância de 0,10%?

SOLUÇÃO Utilizamos a definição de absorbância da Equação 18-5:

99% T: $A = -\log T = -\log 0{,}99 = 0{,}004\,4$

0,10% T: $A = -\log T = -\log 0{,}001\,0 = 3{,}0$

Quanto maior a absorbância, menos luz é transmitida através de uma amostra.

Teste a Você Mesmo Que absorbância corresponde a 1% de transmitância? A 50% de transmitância? (**Resposta:** 2,0, 0,30)

A absorbância é proporcional à concentração de moléculas absorvedoras de luz na amostra. A Figura 18-5 mostra que a absorbância do $KMnO_4$ é proporcional à concentração em mais de quatro ordens de grandeza (de 0,6 μM a 3 mM).

A absorbância também é proporcional ao caminho óptico da substância através da qual a luz viaja. A dependência da absorbância em relação à concentração e ao caminho óptico é expressa na **Lei de Beer**:

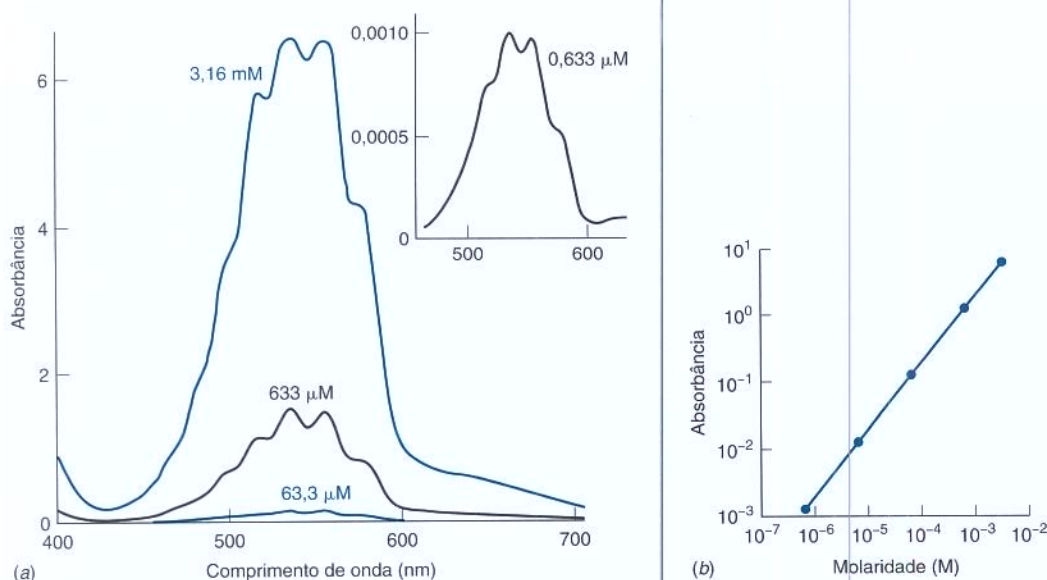



Figura 18-5 (*a*) Espectro de absorção do $KMnO_4$ em quatro diferentes concentrações. (*b*) O pico de absorbância a 555 nm é proporcional à concentração de 0,6 μM a 3 mM. O espectrofotômetro de infravermelho próximo-visível-ultravioleta Cary 5000 utilizado neste trabalho possui faixa de operação mais ampla do que a de muitos instrumentos. Normalmente é difícil medir com exatidão a absorbância acima de 2 ou abaixo de 0,01. [De A. R. Hind, *Am. Lab.* dezembro 2002, p. 32. Cortesia da Varian, Inc., Palo Alto, CA.]

Lei de Beer: $$A = \varepsilon bc \qquad (18\text{-}6)$$

A absorbância (A) é adimensional. A concentração (c) possui unidades de mols por litro (M), e o caminho óptico (b, Figura 18-4) é normalmente expresso em centímetros. A quantidade ε (épsilon) é chamada de **absortividade molar**. Ela possui unidades M^{-1} cm^{-1}, pois o produto εbc precisa ser adimensional. A absortividade molar nos indica quanta luz é absorvida em um comprimento de onda particular.

O Boxe 18-1 fornece uma imagem de um modelo físico para a lei de Beer que pode ser a base para um exercício de aula.

A Prancha 13, no encarte em cores, mostra que a intensidade da cor aumenta conforme a concentração da molécula absorvedora aumenta. A absorbância é uma medida da cor. Quanto mais intensa a cor, maior é a absorbância.

Exemplo Utilizando a Lei de Beer

O pico de absorbância do $KMnO_4$ $3{,}16 \times 10^{-3}$ M a 555 nm em uma célula com caminho óptico de 1,000 cm na Figura 18-5 é 6,54. **(a)** Determine a absortividade molar e a transmitância percentual dessa solução. **(b)** Qual seria a absorbância se o caminho óptico fosse 0,100 cm? **(c)** Qual seria a absorbância em uma célula de 1,000 cm de caminho óptico se a concentração fosse diminuída por um fator de 4?

SOLUÇÃO A absortividade molar na lei de Beer é a constante de proporcionalidade entre a absorbância e o produto caminho óptico × concentração:

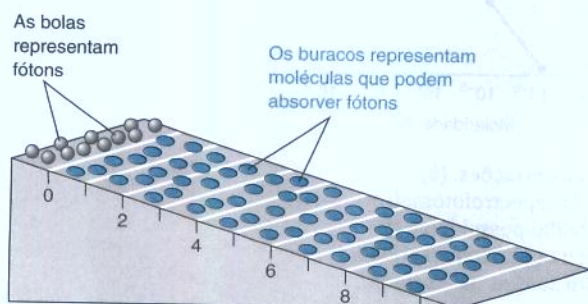
(a)
$$A = \varepsilon bc$$
$$6{,}54 = \varepsilon(1{,}000\ \text{cm})(3{,}16 \times 10^{-3}\ \text{M}) \Rightarrow \varepsilon = 2{,}07 \times 10^{3}\ \text{M}^{-1}\ \text{cm}^{-1}.$$

A Equação 18-5 nos indica que $A = -\log T$ ou $\log T = -A$. Resolvemos para T elevando 10 a ambos os lados da equação:

$$\log T = -A$$
$$\underbrace{10^{\log T}}_{10^{\log T}\text{ é o mesmo que }T} = 10^{-A}$$
$$T = 10^{-A} = 10^{-6{,}54} = 2{,}88 \times 10^{-7}$$

Para calcular $10^{-6{,}54}$ em sua calculadora utilize a função y^x ou *antilog*. Se você utilizar y^x, $y = 10$ e $x = -6{,}54$. Se você utilizar *antilog*, encontre o antilog de $-6{,}54$. Certifique-se de que pode mostrar que $10^{-6{,}54} = 2{,}88 \times 10^{-7}$.

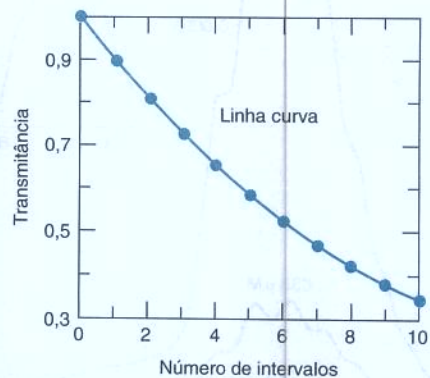
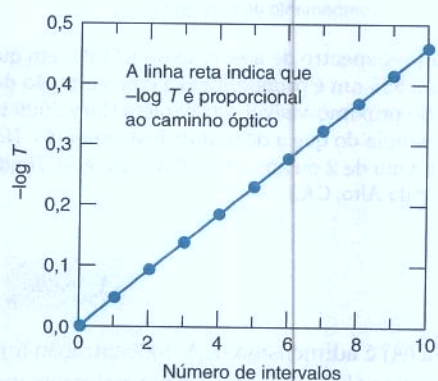
Boxe 18-1 Descobrindo a Lei de Beer[2]

Cada fóton passando através de uma solução possui uma certa probabilidade de se chocar com uma molécula absorvedora de luz e ser absorvido. Vamos modelar este processo pensando em um plano inclinado com buracos representando as moléculas absorvedoras. O número de moléculas é igual ao número de buracos, e o caminho óptico é igual ao comprimento do plano. Suponha que 1 000 pequenas bolas, representando 1 000 fótons, são roladas para baixo sobre a inclinação. Sempre que uma bola cair dentro de um buraco vamos considerá-la "absorvida" por uma molécula.

Modelo do plano inclinado para a absorção de fótons.

Vamos considerar o plano dividido em 10 intervalos iguais e que a probabilidade de uma bola cair em um buraco no primeiro intervalo seja igual a 1/10. Das 1 000 bolas que entram no primeiro intervalo, um décimo – 100 bolas – é absorvido (caindo nos buracos) e 900 passam para o segundo intervalo. Das 900 bolas que entram no segundo intervalo, um décimo – 90 bolas – é absorvido e 810 prosseguem para o terceiro intervalo. Destas 810 bolas, 81 são absorvidas e 729 prosseguem para o quarto intervalo. A tabela a seguir resume a ação.

Intervalo	Fótons absorvidos	Fótons transmitidos	Transmitância (P/P_0)
0		1 000	1,000
1	100	900	0,900
2	90	810	0,810
3	81	729	0,729
4	73	656	0,656
5	66	590	0,590
6	59	531	0,531
7	53	478	0,478
8	48	430	0,430
9	43	387	0,387
10	39	348	0,348

A transmitância é definida como

$$T = \frac{\text{número de bolas sobreviventes}}{\text{número inicial de bolas } (= 1\ 000)}$$

(a)

(b)

O gráfico *a* mostra que uma representação gráfica da transmitância contra o número de intervalos (que é análogo à representação gráfica da transmitância contra o caminho óptico em um experimento espectrofotométrico) não é linear. Contudo, o gráfico –log(transmitância) contra o número de intervalos no gráfico *b* é linear e passa pela origem. O gráfico *b* mostra que $-\log T$ é proporcional ao caminho óptico.

Para investigar como a transmitância depende da concentração de moléculas absorvedoras, você pode fazer a mesma experiência mental com um número diferente de buracos no plano inclinado. Por exemplo, tente criar uma tabela para mostrar o que acontece se a probabilidade de absorção em cada intervalo for de 1/20, em vez de 1/10. Esta mudança corresponde a diminuir a concentração de moléculas absorvedoras à metade do seu valor inicial. Você descobrirá que um gráfico de $-\log T$ contra número de intervalos possui a inclinação igual à metade da do gráfico *b*. Isto é, $-\log T$ é proporcional à concentração assim como ao caminho óptico. Portanto, acabamos de mostrar que $-\log T$ é proporcional tanto à concentração quanto ao caminho óptico. A definição da absorbância como $-\log T$ nos dá os termos essenciais na lei de Beer:

$$A \equiv -\log T \propto \text{concentração} \times \text{caminho óptico}$$

Este símbolo significa "é proporcional à".

A transmitância percentual é $100T = 2{,}88 \times 10^{-5}\%$. Quando a absorbância é 6,54, a transmitância é muito pequena.
(b) Se diminuirmos o caminho óptico por um fator de 10, diminuímos a absorbância por um fator de 10, para 6,54/10 = 0,654.
(c) Se diminuirmos a concentração por um fator de 4, diminuímos a absorbância por um fator de 4, de 6,54/4 para 1,64.

Teste a Você Mesmo Determine a absorbância de uma solução 13,0 μM de um composto cuja absortividade molar é $4{,}64 \times 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$ em uma célula de 1,00 cm e em uma célula de 2,00 cm. (**Resposta:** 0,603, 1,206)

Exemplo **Determinação da Concentração a partir da Absorbância**

O ozônio gasoso possui uma absortividade molar de $2700\ M^{-1}\ cm^{-1}$ no pico de absorção próximo a 260 nm no espectro no início deste capítulo. Encontre a concentração de ozônio (mol/L) no ar se uma amostra possui uma absorbância de 0,23 em uma célula de 10 cm. O ar possui absorbância desprezível a 260 nm.

SOLUÇÃO Rearranjando a lei de Beer para obter a concentração:

$$c = \frac{A}{\varepsilon b} = \frac{0{,}23}{(2\,700\ M^{-1}\ cm^{-1})(10{,}0\ cm)} = 8{,}5 \times 10^{-6}\ M$$

Teste a Você Mesmo Qual é a concentração de O_3 se $A = 0{,}18$ a 260 nm em uma célula de caminho óptico de 2,00 metros? (**Resposta:** 0,33 μM)

Espectros de Absorção e Cor

Um **espectro de absorção** é um gráfico mostrando como A (ou ε) varia com o comprimento de onda (ou frequência ou número de onda). A Figura 18-5 mostra o espectro de absorção do $KMnO_4$ no visível, e a abertura deste capítulo mostra o espectro de absorção do ozônio no ultravioleta. A Figura 18-6 mostra o espectro de absorção de um protetor solar que absorve a radiação solar prejudicial com comprimento de onda abaixo de 350 nm. A Demonstração 18-1 ilustra o significado de um espectro de absorção.

Exemplo **Quão Efetivo É o Protetor Solar?**

Que fração da radiação ultravioleta é transmitida através do protetor solar na Figura 18-6 no pico de absorbância próximo de 300 nm?

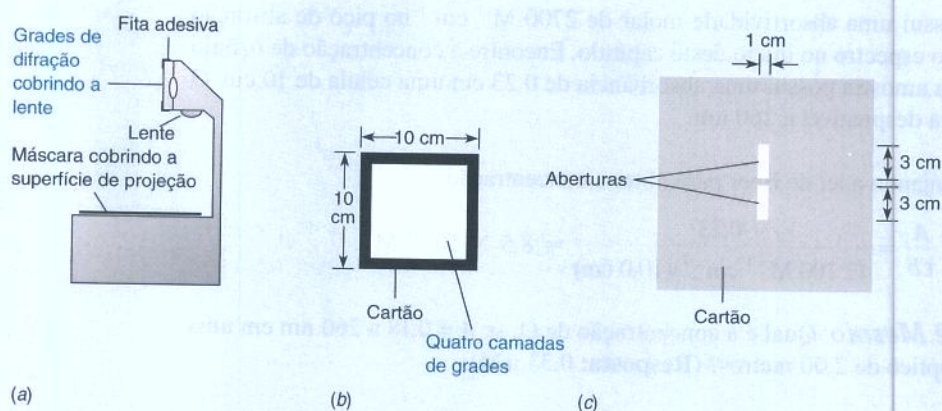
O Problema 18-2 define o número "FPS" de protetores solares.

SOLUÇÃO Segundo o espectro na Figura 18-6, a absorbância em 300 nm é aproximadamente 0,35. Portanto, a transmitância é $T = 10^{-A} = 10^{-0{,}35} = 0{,}45 = 45\%$. Pouco mais da metade da radiação ultravioleta (55%) é absorvida pelo protetor solar e não alcança sua pele.

Figura 18-6 O espectro de absorção da loção de um protetor solar típico mostra a absorbância contra o comprimento de onda na região do ultravioleta. O protetor solar foi aplicado sob a forma de uma fina cobertura sobre uma janela transparente para realizar essa medição. [De D. W. Daniel, *J. Chem. Ed.* **1994**, *71*, 83.] Os fabricantes de protetor solar se referem à região entre 400 e 320 nm como UV-A, e entre 320 e 280 nm como UV-B.

Demonstração 18-1 Espectros de Absorção[3,4]

O espectro de luz visível pode ser projetado sobre uma tela em uma sala escura da seguinte maneira: Quatro camadas de rede de difração de plástico† são montadas sobre uma armação de papelão que possui um buraco quadrado de tamanho suficiente para cobrir a lente de um retroprojetor. Esta montagem é fixada sobre a lente do retroprojetor, que fica de frente para a tela. Um papelão de superfície opaca com duas fendas de 1 × 3 cm é colocado sobre a superfície de projeção do retroprojetor.

Quando a lâmpada é ligada a imagem branca de cada fenda é projetada no centro da tela. Um espectro visível aparece ao lado de cada imagem. Quando um béquer com solução colorida é colocado sobre uma das fendas você pode ver cor projetada na tela onde a imagem branca aparecia anteriormente. O espectro ao lado da imagem colorida perde intensidade em regiões onde a solução colorida absorve luz.

(*a*) Retroprojetor. (*b*) Grades de difração montadas sobre um cartão. (*c*) Máscara para a superfície de projeção.

A Prancha 14*a*, no encarte em cores, mostra o espectro da luz branca e os espectros de absorção de três diferentes soluções coloridas. Vemos que o dicromato de potássio, com aparência laranja ou amarela, absorve em comprimentos de onda do azul. O azul de bromofenol absorve nos comprimentos de onda do amarelo e do laranja, e apresenta a coloração azul para nossos olhos. A absorção da fenolftaleína é localizada próxima do centro do espectro visível. Para comparação, os espectros dessas três soluções, registrados com um espectrofotômetro, são mostrados na Prancha 14*b* do encarte em cores.

†Edmund Scientific Co., edmundoptics.com, catálogo nº NT40-267.

Teste a Você Mesmo Se você se besuntar com mais protetor solar para dobrar sua espessura, a absorbância será dobrada. Qual será a transmitância próxima a 300 nm e que porcentagem da radiação ultravioleta é bloqueada? (**Resposta:** 0,20, 80% são bloqueados)

A cor de uma substância é o complemento da cor que ela absorve.

A luz branca contém todas as cores do arco-íris. Uma substância que absorve luz visível aparenta ser colorida quando a luz branca é transmitida através dela ou refletida por ela. A substância absorve certos comprimentos de onda da luz branca e nossos olhos detectam os comprimentos de onda que não são absorvidos. A Tabela 18-1 é um guia grosseiro para as cores. A cor observada é o *complemento* da luz absorvida. Por exemplo, o azul de bromofenol na Prancha 14 do encarte em cores possui uma absorção máxima no visível em 591 nm, e sua cor observada é a azul.

Pergunte a Você Mesmo

18-B (a) Qual é a absorbância de uma solução $2{,}33 \times 10^{-4}$ M de um composto com absortividade molar de $1{,}05 \times 10^{3}$ M^{-1} cm^{-1} em uma célula de 1,00 cm?
(b) Qual é a transmitância da solução em **(a)**?
(c) Encontre A e a porcentagem de T quando o caminho óptico é dobrado para 2,00 cm.

Tabela 18-1 Cores da luz visível

Comprimento de onda da absorção máxima (nm)	Cor absorvida	Cor observada
380–420	Violeta	Verde amarelado
420–440	Violeta azulado	Amarelo
440–470	Azul	Laranja
470–500	Azul esverdeado	Vermelho
500–520	Verde	Púrpura avermelhado
520–550	Amarelo esverdeado	Violeta
550–580	Amarelo	Violeta azulado
580–620	Laranja	Azul
620–680	Vermelho	Azul esverdeado
680–780	Vermelho	Verde

(d) Encontre A e porcentagem de T quando o caminho óptico é 1,00 cm, mas a concentração é dobrada.
(e) Qual seria a absorbância em **(a)** para um composto diferente com absortividade molar duas vezes maior ($\varepsilon = 2{,}10 \times 10^3$ M^{-1} cm^{-1})? A concentração e o caminho óptico são os mesmos de **(a)**.
(f) A Prancha 15 do encarte em cores mostra suspensões de nanopartículas de prata cuja cor depende do tamanho e da forma das partículas. A partir da Tabela 18-1, faça a previsão da cor de cada solução a partir do comprimento de onda da absorção máxima. As cores observadas concordam com as cores previstas?

18-3 Questões Práticas

Os requisitos mínimos para um espectrofotômetro foram mostrados na Figura 18.4. O instrumento mede a fração da luz incidente (a transmitância) que atravessa uma amostra e alcança o detector. A amostra está normalmente contida em uma célula, chamada de **cubeta** (Figura 18-7), que possui faces planas paralelas de sílica fundida. A sílica fundida (um vidro feito de SiO_2) transmite a radiação ultravioleta e a visível. O plástico e o vidro comum absorvem a radiação ultravioleta, portanto cubetas de vidro ou plástico somente podem ser utilizadas para medidas nos comprimentos de onda do visível. Para medidas na região do infravermelho as células são normalmente feitas de cristais de cloreto de sódio ou de brometo de potássio. Os gases são mais diluídos do que os líquidos e requerem células com maior caminho óptico, normalmente na faixa entre 10 cm e muitos metros. Um caminho óptico de muitos metros é obtido através da reflexão da luz, de forma que ela atravessa a amostra muitas vezes antes de alcançar o detector.

Para a análise química, a transmitância é convertida em absorbância: $A = -\log T$.

O instrumento representado na Figura 18-4 é chamado de *espectrofotômetro de feixe simples*, pois possui somente um feixe de luz. Não medimos a potência radiante incidente, P_0, diretamente. Em vez disso, medimos a potência radiante que passa através de uma cubeta de

Figura 18-7 Cubetas comuns para medidas nas regiões do visível e do ultravioleta. [De A. H. Thomas Co., Filadélfia, PA.]

A potência radiante que atravessa a cubeta cheia com o solvente $\equiv P_0$
A potência radiante que atravessa a cubeta cheia com a amostra $\equiv P$
Transmitância = P_0/P

referência contendo o solvente puro, que é *definida* como o P_0 na Equação 18-4. Essa cubeta é, então, removida e substituída por outra idêntica contendo a amostra. A potência radiante que atinge o detector é, então, tomada como o P na Equação 18-4, permitindo assim que T ou A seja determinada. A cubeta de referência contendo o solvente puro compensa a luz refletida, dispersa e absorvida pela cubeta e pelo solvente. A potência radiante que alcança o detector não seria a mesma se a cubeta de referência fosse removida do feixe. Um espectrofotômetro de duplo feixe, alojando ambas as cubetas, de amostra e de referência, é descrito na Seção 19-1.

Boas Técnicas de Operação

Não toque as faces limpas de uma cubeta com os dedos. Mantenha a cubeta escrupulosamente limpa.

As cubetas devem ser manipuladas com um tecido para evitar a colocação de impressões digitais sobre as faces da cubeta, e devem ser mantidas escrupulosamente limpas. As impressões digitais ou contaminações provenientes de amostras prévias podem dispersar ou absorver a luz. Lave a cubeta e a rinse com água destilada tão logo termine a sua utilização. Deixe-a secar na posição invertida, de modo que a água escorra para fora e nenhum vestígio de água permaneça sobre as paredes. Todos os recipientes devem ser cobertos para protegê-los da poeira, que dispersa a luz e, portanto, dá a impressão de que a absorbância da amostra aumentou. Outra razão para tampar a cubeta é prevenir a evaporação da amostra.

Utilize cubetas *semelhantes*, produzidas para terem caminhos ópticos idênticos. Qualquer incompatibilidade conduz a erro sistemático. Posicione cada cubeta no espectrofotômetro de maneira mais reprodutível possível. Um dos lados da cubeta deve ser marcado, de forma que a cubeta sempre esteja orientada na mesma maneira. Um ligeiro mau posicionamento da cubeta em seu suporte, ou girar uma cubeta plana em 180°, ou a rotação de uma cubeta circular, pode conduzir a erros aleatórios na absorbância. Se cubetas semelhantes não estão disponíveis, utilize a mesma cubeta para ler a absorbância da amostra e da referência.

Os espectrofotômetros modernos são mais precisos (reprodutíveis) nos níveis intermediários de absorbância ($A \approx 0{,}3$ a 2). Se muito pouca luz atravessa a amostra (alta absorbância), a intensidade é medida com dificuldade. Se muita luz atravessa (baixa absorbância), é difícil distinguir a transmitância da amostra e a da referência.

A Figura 18-8 mostra o desvio-padrão relativo de medidas repetidas feitas em 350 nm com um espectrofotômetro de arranjo de diodos. As duas curvas mostram as medidas feitas em um novo tipo de suporte de cubetas (linha sólida) e um antigo tipo de suporte de cubetas de 10 anos de idade (linha tracejada). Para o novo suporte de cubetas a remoção da amostra e a sua substituição no suporte entre medidas não tem efeito significativo. O desvio-padrão relativo está abaixo de 0,1% em ambos os casos para absorbâncias no intervalo entre 0,3 e 2. Os resultados representados por quadrados foram obtidos quando um suporte de cubetas de 10 anos de idade foi utilizado e a amostra foi removida e recolocada no suporte entre as medidas. A variabilidade na posição da cubeta mais do que dobra o desvio-padrão relativo. A conclusão é que os espectrofotômetros modernos possuem excelente precisão e que os suportes de cubetas modernos fornecem excelente reprodutibilidade. A precisão foi reduzida quando um suporte de cubetas antigo foi utilizado e a amostra foi removida e inserida entre as medidas.

Na análise espectrofotométrica as medidas são feitas no comprimento de onda ($\lambda_{máx}$) correspondente a um pico no espectro de absorbância. Este comprimento de onda fornece a maior relação sensibilidade–máxima resposta para uma dada concentração do analito. Os erros devidos ao desvio no comprimento de onda e na largura de banda selecionada pelo monocromador são minimizados, pois o espectro apresenta uma variação mínima em função do comprimento de onda no máximo de absorbância.

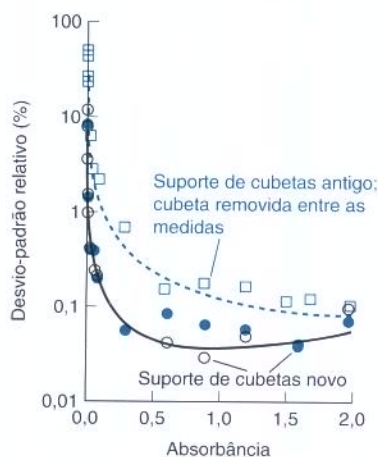



Figura 18-8 Precisão das medidas de absorbância repetidas em um espectrofotômetro de arranjo de diodos em 350 nm de uma solução de dicromato. Os círculos cheios são as medidas repetidas nas quais a amostra não foi removida do suporte de cubetas entre as medidas. Os círculos vazados são as medidas nas quais a amostra foi removida e recolocada no supote de cubetas entre as medidas. A melhor reprodutibilidade é observada nas absorbâncias intermediárias ($A \approx 0{,}3$ a 2). Observe a ordenada logarítmica. As curvas são ajustes de mínimos quadrados dos dados a equações teóricas. [Dados de J. Galbán, S. de Marcos, I. Sanz, C. Ubide e J. Zuriarrain, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4763.]

Na medição de um espectro é rotina primeiramente registrar uma linha-base com solvente puro ou um reagente em branco em *ambas* as cubetas. A princípio, a linha-base da absorbância deve ser 0. Entretanto, pequenas discrepâncias entre as duas cubetas e imperfeições instrumentais produzem uma linha-base com pequenas absorbâncias positivas ou negativas. A absorbância da amostra é, então, registrada e a absorbância da linha-base é subtraída da absorbância da amostra para obter a absorbância verdadeira.

Pergunte a Você Mesmo

18-C (**a**) Quais precauções você deve tomar no manuseio de uma cubeta e na sua colocação no espectrofotômetro?
(**b**) Por que é mais exato medir absorbâncias na faixa $A = 0{,}4 - 0{,}9$?

18-4 Utilizando a Lei de Beer

Para um composto ser analisado por espectrofotometria ele tem que absorver radiação eletromagnética, e essa absorção tem que ser distinguível daquela devida a outras espécies presentes na amostra. Os bioquímicos analisam as proteínas na região do ultravioleta em 280 nm por que os aminoácidos aromáticos tirosina, fenilalanina e triptofano (Tabela 11-1) possuem absorbância máxima próxima de 280 nm. Outros solutos comuns, tais como os sais, tampões e carboidratos, possuem pequenas absorbâncias nesse comprimento de onda. Nesta seção utilizamos a lei de Beer para uma análise simples e, então, discutimos a medida experimental de nitrito em um aquário.

A análise espectrofotométrica com radiação visível é chamada de análise *colorimétrica*. O Boxe 18-2 fornece um exemplo de um projeto racional para uma análise colorimétrica.

Boxe 18-2 Projetando um Reagente Colorimétrico para Detectar Fosfato[5]

Químicos na Coreia demonstraram uma abordagem racional e engenhosa na modelagem de um reagente para a análise espectrofotométrica de fosfato. Um ligante contendo 6 átomos de N e 1 átomo de O que pode ligar dois íons Zn^{2+} foi selecionado. A distância entre os íons Zn^{2+} é correta apenas para o indicador de íons metálicos violeta de pirocatecol se ligar, como é mostrado a seguir, à esquerda. Relembre, do Capítulo 13, que o indicador de íons metálicos possui uma cor quando se liga ao metal e outra diferente quando está livre. O violeta de pirocatecol é azul quando ligado a um metal e amarelo quando livre.

Próximo do pH neutro o fosfato se liga fortemente aos dois íons Zn^{2+}. Quando o fosfato é adicionado o indicador é deslocado, e a cor muda de azul para amarelo. A mudança no espectro de absorção fornece uma medida quantitativa da quantidade de fosfato adicionado. A Prancha 16, do encarte em cores, mostra que os ânions comuns não deslocam o indicador do Zn^{2+} e, portanto, não interferem na análise.

O indicador violeta de pirocatecol ligado ao metal é azul

$H_2PO_4^{2-}$ →

Fosfato ligado ao metal

O indicador violeta de pirocatecol livre é amarelo

Lei de Beer:

$$A = \varepsilon bc$$

A = absorbância (adimensional)
ε = absortividade molar (M^{-1} cm^{-1})
b = caminho óptico (cm)
c = concentração (M)
ε tem unidades esquisitas para que o produto εbc seja adimensional.

Exemplo **Medindo Benzeno em Hexano**

(a) Uma solução preparada pela dissolução de 25,8 g de benzeno (C_6H_6, MF 78,11) em hexano e diluição a 250,0 mL possui um pico de absorção em 256 nm. Encontre a absortividade molar do benzeno neste comprimento de onda.

SOLUÇÃO A concentração de benzeno é

$$[C_6H_6] = \frac{(0{,}025\,8\ g)/(78{,}11\ g/mol)}{0{,}250\,0\ L} = 1{,}32_1 \times 10^{-3}\ M$$

Determinamos a absortividade molar a partir da lei de Beer:

$$\text{absortividade molar} = \varepsilon = \frac{A}{bc} = \frac{0{,}266}{(1{,}000\ cm)(1{,}32_1 \times 10^{-3}\ M)} = 201._3\ M^{-1}\ cm^{-1}$$

(b) Uma amostra de hexano contaminada com benzeno possui uma absorbância de 0,070 em 256 nm em uma célula com 5,000 cm de caminho óptico. Encontre a concentração de benzeno.

SOLUÇÃO Utilize a absortividade molar de **(a)** na lei de Beer:

$$[C_6H_6] = \frac{A}{\varepsilon b} = \frac{0{,}070}{(201._3\ M^{-1}\ cm^{-1})(5{,}000\ cm)} = 7{,}0 \times 10^{-5}\ M$$

Teste a Você Mesmo Encontre a concentração de benzeno em hexano se a absorbância é 0,188 em uma célula de 1,000 cm. (**Resposta:** 0,934 mM)]

Utilizando uma Curva-Padrão para Medir Nitrito

O Boxe 6-1 estabeleceu que compostos de nitrogênio oriundos de animais e plantas são decompostos em amônia por bactérias heterotróficas. A amônia é oxidada inicialmente a nitrito (NO_2^-) e, então, a nitrato (NO_3^-) por bactérias nitrificantes. Na Seção 6-3 vimos como a titulação com permanganato é utilizada para padronizar uma solução-estoque de nitrito. A solução de nitrito é utilizada aqui para preparar padrões para uma análise espectrofotométrica de nitrito na água de aquários.

A análise de nitrito em aquário é baseada em uma reação cujo produto colorido possui uma absorbância máxima em 543 nm (Figura 18-9):

Sulfanilamida ($H_2N-SO_2-C_6H_4-NH_2$) + Nitrito (NO_2^-) + íon *N*-(1-Naftil)etilenodiamônio ($C_{10}H_7-\overset{+}{N}H_2-CH_2CH_2-\overset{+}{N}H_3$) $\xrightarrow{H^+}$

$H_2N-SO_2-C_6H_4-N{=}N-C_{10}H_6-\overset{+}{N}H_2-CH_2CH_2-\overset{+}{N}H_3$ (18-7)

Produto vermelho púrpura ($\lambda_{máx}$ = 543 nm)

Figura 18-9 Espectro do produto vermelho púrpura da Reação 18-7, começando com uma solução-padrão de nitrito contendo 0,915 ppm de nitrogênio. [De Kenneth Hughes, Georgia Institute of Technology.]

Para a análise quantitativa preparamos uma **curva-padrão** (também chamada de *curva de calibração*) na qual a absorbância em 543 nm é representada graficamente contra a concentração de nitrito para uma série de padrões (Figura 18-10).

O procedimento para medir o nitrito é adicionar um reagente formador de cor em uma amostra desconhecida ou padrão, esperar 10 minutos para a reação se completar e medir a absorbância. Um *reagente de branco* é preparado com água do mar artificial isenta de nitrito

Tabela 18-2 Análise de nitrito em aquário

Amostra	Absorbância em 543 nm em cubeta de 1,000 cm	Absorbância corrigida (branco subtraído)
Branco	0,003	—
Padrões		
0,457 5 ppm	0,085	0,082
0,915 0 ppm	0,167	0,164
1,830 ppm	0,328	0,325
Amostra desconhecida	0,281	0,278
Amostra desconhecida	0,277	0,274

Figura 18-10 Curva de calibração para a análise de nitrito com os valores de absorbância corrigidos a partir da Tabela 18-2.

no lugar da amostra ou padrões. *A absorbância do branco é subtraída da absorbância de todas as outras amostras antes de quaisquer cálculos.* O propósito do branco é subtrair a absorbância em 543 nm proveniente dos materiais iniciais ou impurezas. A seguir vemos os detalhes.

O aquário de água salgada é preenchido com água do mar artificial produzida pela adição de água a uma mistura de sais.

Reagentes

1. O *reagente formador de cor* é preparado pela mistura de 1,0 g de sulfanilamida, 0,10 g de dicloridrato de *N*-(1-Naftil)etilenodiamina, 10 mL de ácido fosfórico 85% em massa e diluição a 100 mL. A solução deve ser armazenada em um frasco escuro no refrigerador, para evitar a degradação fotoquímica e térmica.
2. *Nitrito-padrão* (~0,02 M) é preparado pela dissolução de $NaNO_2$ (MF 68,995) em água e padronização (medida da concentração) pela titulação da Seção 6-3. Dilua o padrão concentrado em água do mar artificial (não contendo nitrito) para preparar padrões contendo entre 0,5-3 ppm de nitrogênio de nitrito.

Procedimento

Para cada análise, dilua 10,00 mL de padrão (contendo entre 0,5-3 de nitrogênio de nitrito) ou amostra desconhecida a 100,0 mL com água. As soluções diluídas conterão 0,05-0,3 ppm de nitrogênio de nitrito. Coloque 25,00 mL de solução diluída em um frasco e adicione 1,00 mL do reagente formador de cor. Após 10 minutos meça a absorbância em uma cubeta de 1,000 cm.

1. Construa uma *curva-padrão* a partir das soluções conhecidas de nitrito. Prepare um *reagente de branco* pela utilização de água do mar artificial nas mesmas etapas no lugar do padrão.
2. Analise amostras duplicadas das *amostras desconhecidas* de água do aquário que foi filtrada antes da diluição para remover sólidos em suspensão. Vários testes de diluições podem ser necessários antes de a água do aquário estar diluída o suficiente para apresentar uma concentração de nitrito que caia dentro da faixa de calibração.

A amostra desconhecida deve ser ajustada para cair dentro da faixa de calibração, pois você não verificou uma resposta linear fora da faixa de calibração.

A Tabela 18-2 e a Figura 18-10 mostram resultados típicos. A equação de curva de calibração na Figura 18-10, determinada pelo método dos mínimos quadrados, é

$$\text{absorbância} = 0{,}176\,9\,[\text{ppm}] + 0{,}001\,5 \tag{18-8}$$

onde [ppm] representa microgramas de nitrogênio de nitrito por mililitro. A princípio a interseção deve ser 0, mas utilizaremos a interseção observada (0,0015) em nossos cálculos. Através da inserção da absorbância média da amostra desconhecida na Equação 18-8 podemos resolvê-la de modo a obter a concentração de nitrito (ppm) na amostra desconhecida.

Exemplo **Preparando Padrões de Nitrito**

Como você prepararia um padrão de nitrito contendo aproximadamente 2 ppm em nitrogênio de nitrito a partir de um padrão concentrado contendo $NaNO_2$ 0,01874 M?

SOLUÇÃO Primeiramente, vamos descobrir quantos ppm em nitrogênio estão contidos no $NaNO_2$ 0,01874 M. Como 1 mol de nitrito contém 1 mol de nitrogênio, a concentração de nitrogênio no padrão concentrado é 0,01874 M. A massa do nitrogênio em 1 mL é

$$\frac{\text{g de N}}{\text{mL}} = \left(0{,}018\ 74\ \frac{\cancel{\text{mol}}}{\cancel{\text{L}}}\right)\left(14{,}007\ \frac{\text{g N}}{\cancel{\text{mol}}}\right)\left(0{,}001\ \frac{\cancel{\text{L}}}{\text{mL}}\right) = 2{,}625 \times 10^{-4}\ \frac{\text{g N}}{\text{mL}}$$

Admitindo que 1,00 mL de solução possui uma massa de 1,00 g, utilizamos a definição de partes por milhão para converter a massa de nitrogênio em ppm:

$$\text{ppm} = \frac{\text{g N}}{\text{g solução}} \times 10^6 = \frac{2{,}625 \times 10^{-4}\ \text{g N}}{1{,}00\ \text{g solução}} \times 10^6 = 262{,}5\ \text{ppm}$$

Fórmula da diluição 1-5:

$$M_{\text{conc}} \cdot V_{\text{conc}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}$$

Utilize quaisquer unidades que preferir para M e *V*, mas utilize as mesmas unidades em ambos os lados da equação. M pode ser ppm e *V* pode ser mL.

Para preparar um padrão contendo ~2 ppm de N você pode diluir o padrão concentrado por um fator de 100 para dar 2,625 ppm de N. Esta diluição pode ser feita pela transferência em pipeta de 10,00 mL de padrão concentrado para um balão volumétrico de 1 L e diluição até a marca.

Teste a Você Mesmo Como você pode preparar um padrão contendo ~5 ppm de N a partir de $NaNO_2$ 0,013 37 M? (**Resposta:** a concentração da solução estoque é de 187,3 ppm de N; dilua 25,00 mL a 1,000 L ⇒ 4,682 ppm de N)

Exemplo **Utilizando a Curva-Padrão**

A partir dos dados da Tabela 18-2, determine a molaridade do nitrito no aquário.

SOLUÇÃO A absorbância média corrigida da amostra desconhecida na Tabela 18-2 é 0,276. Substituindo este valor na Equação 18-8 obtemos ppm de nitrogênio de nitrito no aquário:

$$0{,}276 = 0{,}176\ 9\ [\text{ppm}] + 0{,}001\ 5$$

$$[\text{ppm}] = \frac{0{,}276 - 0{,}001\ 5}{0{,}176\ 9} = 1{,}55\ \text{ppm} = 1{,}55\ \frac{\mu\text{g N}}{\text{mL}}$$

Para encontrar a molaridade de nitrogênio de nitrito primeiramente encontramos a massa de nitrogênio em um litro, que é

$$1{,}55 \times 10^{-6}\ \frac{\text{g N}}{\cancel{\text{mL}}} \times 1\ 000\ \frac{\cancel{\text{mL}}}{\text{L}} = 1{,}55 \times 10^{-3}\ \frac{\text{g N}}{\text{L}}$$

Então, convertemos a massa de nitrogênio em mols de nitrogênio:

$$[\text{nitrogênio de nitrito}] = \frac{1{,}55 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{g N}}/\text{L}}{14{,}007\ \cancel{\text{g N}}/\text{mol}} = 1{,}11 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

Como 1 mol de nitrito (NO_2^-) contém 1 mol de nitrogênio, a concentração de nitrito também é $1{,}11 \times 10^{-4}$ M.

Teste a Você Mesmo Qual é a molaridade de nitrito se a absorbância observada (não corrigida) é 0,400? (**Resposta:** $1{,}60 \times 10^{-4}$ M)

Análise de Nitrato Baseada em Enzimas – Uma Ideia Verde

O nitrato (NO_3^-) em águas naturais é oriundo de fontes tais como fertilizantes e dejetos humanos e animais sem tratamento adequado. A regulamentação ambiental dos Estados Unidos

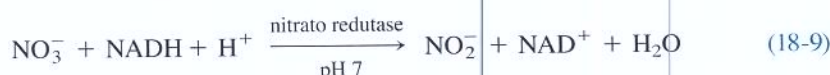
Figura 18-11 A enzima nitrato redutase, obtida das folhas do milho, não foi fácil de ser produzida para a análise de NO_3^-. Uma forma *recombinante* estável da enzima é produzida em escala comercial a partir de células de levedura no fermentador de 14 L mostrado na foto. A tecnologia do DNA recombinante permite que os genes da nitrato redutase da *Arabidopsis thaliana* (uma planta floral também conhecida como uma espécie de mostarda) sejam expressos pela *Pichia pastoris* (levedura). [W. H. Campbell, P. Song e G. G. Barbier, *Environ. Chem. Lett.* **2006**, *4*, 69. Cortesia da Fotografia W. H. Campbell, The Nitrate Elimination Co., Lake Linden, MI.]

determina um máximo de 10 ppm de nitrogênio de NO_3^- na água potável. O nitrato é habitualmente analisado através de sua redução a nitrito (NO_2^-), seguida por um ensaio de NO_2^-. O Cd metálico tem sido o agente redutor mais utilizado para o NO_3^-. Entretanto, a utilização de Cd tóxico deve ser evitada para proteger o meio ambiente.

Por isso, um teste de campo para o NO_3^- foi desenvolvido com o agente redutor biológico β-nicotinamida adenina dinucleotídeo (NADH, proveniente da vitamina niacina) no lugar do Cd. A enzima nitrato redutase (Figura 18-11) catalisa a redução:

Niacina

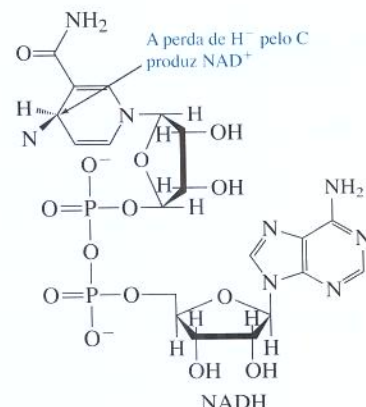
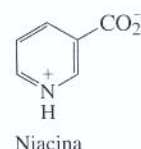
$$NO_3^- + NADH + H^+ \xrightarrow[\text{pH 7}]{\text{nitrato redutase}} NO_2^- + NAD^+ + H_2O \qquad (18\text{-}9)$$

β-Nicotinamida adenina dinucleotídeo

O excesso de NADH é, então, oxidado a NAD^+ para eliminar a interferência com o aparecimento de cor quando o NO_2^- na Reação 18-9 é medido colorimetricamente por reações como 18-7. Para a análise quantitativa em campo um pequeno espectrofotômetro operado por bateria pode ser utilizado com um conjunto de padrões de nitrato. De forma alternativa, a cor pode ser comparada visualmente com uma cartela mostrando as cores de vários padrões. *Kits* de campo comerciais possibilitam análises na faixa entre 0,05 e 10 ppm de nitrogênio de nitrato. A aparelhagem de laboratório fornece uma precisão de 2% na medida de 0,2 ppm de nitrogênio de NO_3^-, com um limite de detecção de 3 ppb. O procedimento da nitrato redutase foi aplicado à medição de nitrato em um aquário de sala de aula.[6]

Pergunte a Você Mesmo

18-D. Você foi enviado para a Índia para investigar a ocorrência da doença do bócio atribuída à deficiência de iodo. Como parte de sua investigação você faz medidas de campo de traços de iodeto (I^-) em águas subterrâneas. O procedimento é oxidar I^- a I_2 e converter o I_2 em um complexo colorido com o corante verde brilhante no solvente tolueno.

(a) Uma solução $3{,}15 \times 10^{-6}$ M do complexo colorido exibe uma absorbância de 0,267 em 635 nm em uma cubeta de 1,000 cm. Uma solução de branco feita com água destilada no lugar da água subterrânea possui uma absorbância de 0,019. Encontre a absortividade molar do complexo colorido.

(b) A absorbância de uma solução desconhecida preparada com água subterrânea foi 0,175. Subtraia a absorbância do branco da absorbância da solução desconhecida e utilize a lei de Beer para encontrar a concentração da solução desconhecida.

Equações Importantes

Relação entre frequência-comprimento de onda	$\nu\lambda = c$
	ν = frequência λ = comprimento de onda c = velocidade da luz
Número de onda	$\tilde{\nu} = 1/\lambda$
Energia do fóton	$E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}$
	h = constante de Planck
Transmitância	$T = P/P_0$
	P_0 = intensidade radiante da luz incidente na amostra
	P = intensidade radiante da luz emergente a partir da amostra
Absorbância	$A = -\log T$
Lei de Beer	$A = \varepsilon bc$
	ε = absortividade molar da espécie absorvedora ($M^{-1}\ cm^{-1}$)
	b = caminho óptico (cm)
	c = concentração da espécie absorvedora (M)

Termos Importantes

absorbância
absortividade molar
comprimento de onda
cubeta
curva-padrão
espectro de absorção
espectro eletromagnético
espectrofotometria
espectrofotômetro
estado excitado
estado fundamental
fóton
frequência
hertz
lei de Beer
luz monocromática
número de onda
transmitância

Problemas

18-1. **(a)** Se você duplicar a frequência da radiação eletromagnética você __________ a energia.
(b) Se você dobrar o comprimento de onda, você __________ a energia.
(c) Se você dobrar o número de onda, você __________ a energia.

18-2. Quanta energia (J) é transportada por um fóton de **(a)** luz vermelha com λ = 650 nm? **(b)** luz violeta com λ = 400 nm? Após encontrar a energia de um fóton em cada comprimento de onda, expresse a energia de um mol de cada tipo de fóton em kJ/mol.

18-3. Que cor você esperaria para a luz transmitida através de uma solução com um máximo de absorção em **(a)** 450; **(b)** 550; **(c)** 650 nm?

18-4. Diga a diferença entre transmitância, absorbância e absortividade molar. Qual delas é proporcional à concentração?

18-5. Um espectro de absorção é um gráfico de __________ ou __________ contra __________.

18-6. Por que um composto que possui um máximo de absorção no visível em 480 nm (azul esverdeado) aparenta ser vermelho?

18-7. Que cor você esperaria observar para uma solução com um máximo de absorbância no visível em 562 nm?

18-8. Calcule a frequência (Hz), o número de onda (em cm^{-1}) e a energia (J/fóton e kJ/mol de fótons) da **(a)** luz ultravioleta com um comprimento de onda de 250 nm e **(b)** luz infravermelha com um comprimento de onda de 2,50 μm.

18-9. O laser de CO_2 industrial com λ = 10,6 μm é utilizado em corte e em solda. Quantos fótons/s são produzidos por um laser cuja emissão é de 5,0 kW? Lembre-se de que 1 watt = 1 joule/s.

18-10. Converta transmitância (T) em absorbância (A):

T:	0,99	0,90	0,50	0,10	0,010	0,001 0	0,000 10
A:				1,0			

18-11. Determine a absorbância e a transmitância percentual de uma solução 0,002 40 × 10^2 M de uma substância com absortividade molar de 1,00 × 10^2 ou 2,00 × 10^2 M^{-1} cm^{-1} em uma célula de 2,00 cm de caminho óptico.

18-12. O "número FPS" de um protetor solar indica o tempo que você pode ficar exposto ao sol antes de sua pele ficar avermelhada em relação ao tempo que levaria sem o protetor solar:[7] FPS = $1/T$, onde T é a transmissão de radiação UV-B (Figura 18-6) através de uma camada de protetor solar aplicada uniformemente na concentração de 2 mg/cm^2.
(a) Quais são a transmitância e a absorbância quando FPS = 2? Que fração da radiação UV-B é absorvida por este protetor solar? Explique o sentido de sua resposta nos termos de quanto tempo o protetor solar pode protegê-lo.
(b) Ache a transmitância e a absorbância quando FPS = 10 e FPS = 20. Que fração da radiação UV-B é absorvida em cada caso?

18-13. A absorbância de uma solução 2,31 × 10^{-5} M é 0,822 em um comprimento de onda de 266 nm em uma célula de 1,00 cm. Calcule a absortividade molar em 266 nm.

18-14. A proteína transportadora de ferro em seu sangue é chamada de transferrina. Quando seus dois sítios de ligação com o ferro não contêm íons metálicos, a proteína é chamada de apotransferrina.

(a) A apotransferrina possui uma absortividade molar de $8{,}83 \times 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$ em 280 nm. Encontre a concentração de apotransferrina na água se a absorbância é igual a 0,244 em uma célula de 0,100 cm.

(b) A massa fórmula da apotransferrina é 81.000. Expresse a concentração de **(a)** em g/L.

18-15. Uma amostra de 15,0 mg de um composto com uma massa fórmula de 384,63 foi dissolvida em um balão volumétrico de 5 mL. Uma alíquota de 1,00 mL foi retirada, colocada em um balão volumétrico de 10 mL e diluída até a marca.

(a) Encontre a concentração da amostra no balão de 5 mL.

(b) Encontre a concentração no balão de 10 mL.

(c) A amostra de 10 mL foi colocada em uma cubeta de 0,500 cm e apresentou uma absorbância de 0,634 em 495 nm. Determine a absortividade molar em 495 nm.

18-16. (a) Na Figura 18-6, meça o pico de absorbância do protetor solar próximo de 215 nm.

(b) Que fração da radiação ultravioleta é transmitida através do protetor solar próximo de 215 nm?

18-17. (a) Que valor de absorbância corresponde a 45% *T*?

(b) Quando a concentração de uma solução é duplicada, a *absorbância* dobra. Se uma solução 0,0100 M exibe 45% *T* em alguns comprimentos de onda, qual será a transmitância percentual para uma solução 0,020 0 M da mesma substância?

18-18. Uma quantidade de 0,267 g de um composto com massa fórmula de 337,69 foi dissolvido em 100,0 mL de etanol. Então, 2,000 mL foram retirados e diluídos a 100,0 mL. O espectro desta solução exibe uma absorbância máxima de 0,728 em 438 nm em uma célula de 2,000 cm. Determine a absortividade molar do composto.

18-19. A transmitância do vapor do composto sólido pirazina foi medida no comprimento de onda 266 nm em uma célula de 3,00 cm a 298 K.

Pressão (μbar)	Transmitância (%)
4,3	83,8
11,4	61,6
20,0	39,6
30,3	24,4
60,7	5,76
99,7	0,857
134,5	0,147

Dados de M. A. Muyskens e E. T. Sevy, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 1138.

(a) Utilize a lei dos gases ideais (Problema 16-15) para converter pressão em concentração em mol/L. Converta a transmitância em absorbância.

(b) Prepare um gráfico de absorbância contra concentração para ver se os dados estão de acordo com a lei de Beer. Determine a absortividade molar a partir da inclinação do gráfico.

18-20. (a) Uma solução $3{,}96 \times 10^{-4}$ M do composto A exibe uma absorbância de 0,624 em 238 nm em uma cubeta de 1,000 cm. Uma solução de branco contendo somente o solvente possui uma absorbância de 0,029 no mesmo comprimento de onda. Determine a absortividade molar do composto A.

(b) A absorbância de uma solução desconhecida do composto A no mesmo solvente e cubeta foi 0,375 em 238 nm. Subtraia a absorbância do branco da absorbância da solução desconhecida e utilize a lei de Beer para achar a concentração da solução desconhecida.

(c) Uma solução concentrada do composto A no mesmo solvente foi diluída de um volume inicial de 2,00 mL para um volume final de 25,00 mL e, então, apresentou uma absorbância de 0,733. Qual é a concentração de A na solução de 25,00 mL?

(d) Considerando a diluição de 2,00 mL a 25,00 mL, qual era a concentração de A na solução de 2,00 mL em **(c)**?

18-21. Um composto com massa fórmula de 292,16 foi dissolvido em solvente em um balão volumétrico de 5 mL e diluído até a marca. Uma alíquota de 1,00 mL foi retirada, colocada em um balão volumétrico de 10 mL e diluída até a marca. A absorbância medida em 340 nm foi 0,427 em uma cubeta de 1,000 cm. A absortividade molar desse composto em 340 nm é 6130 $M^{-1}\ cm^{-1}$.

(a) Calcule a concentração do composto na cubeta.

(b) Qual era a concentração do composto no balão de 5 mL?

(c) Quantos miligramas do composto foram utilizados para fazer a solução de 5 mL?

18-22. Quando eu era um garoto olhava o Tio Wilbur medir o conteúdo de ferro de uma poça d'água do seu rancho produtor de bananas. Ele acidificava uma amostra de 25,00 mL com HNO_3 e tratava-a com KSCN em excesso para formar um complexo vermelho. (KSCN é incolor.) Então, ele diluía a solução a 100,0 mL e a colocava em uma célula de caminho óptico variável. Para comparação, ele tratava 10,0 mL de uma amostra de referência de Fe^{3+} $6{,}80 \times 10^{-4}$ M com HNO_3 e KSCN e a diluía a 50,00 mL. A referência era colocada em uma célula com caminho óptico de 1,00 cm. A poça d'água tinha a mesma absorbância que a referência quando o caminho óptico da célula da poça d'água era de 2,48 cm. Qual era a concentração de ferro na poça d'água do Tio Wilbur?

18-23. Uma análise de nitrito conduzida utilizando o procedimento da Seção 18-4 forneceu os dados mostrados na tabela a seguir. Preencha as absorbâncias corrigidas, que são as absorbâncias medidas menos a absorbância média do branco (0,023). Construa uma curva de calibração para encontrar **(a)** a concentração em ppm de nitrogênio de nitrito ± incerteza e **(b)** a concentração molar de nitrito no aquário. Utilize média do branco e as absorbâncias médias das amostras desconhecidas.

Amostra	Absorbância	Absorbância corrigida
Branco	0,022	—
Branco	0,024	—
Padrões:		
0,538 ppm	0,121	0,098
1,076 ppm	0,219	
2,152 ppm	0,413	
3,228 ppm	0,600	
4,034 ppm	0,755	
Amostra desconhecida	0,333	
Amostra desconhecida	0,339	
Amostra desconhecida	0,338	

18.24. Iniciando com a solução de $NaNO_2$ 0,015 83 M, explique como você prepararia padrões contendo *aproximadamente* 0,5, 1,2 e 3 ppm de nitrogênio (1 ppm = 1 μg/mL). Utilize quaisquer balões volumétricos e pipetas volumétricas das Tabelas 2-2 e 2-3. Quais seriam as concentrações exatas dos padrões preparados pelo seu método?

18-25. O nitrato em um aquário na sala de aula foi determinado pelo procedimento da enzima nitrato redutase descrita no final da Seção 18-4.

(a) Escreva a sequência das reações químicas, começando com o nitrato e terminando com o produto colorido. Qual etapa é catalisada pela enzima?

(b) Cada solução cuja absorbância foi medida continha 50,0 μL ou de padrão ou de água do aquário misturados aos reagentes para dar um volume total de 2,02 mL. Prepare uma curva de calibração mostrando a absorbância contra o teor de nitrogênio de nitrato nos padrões de 50,0 μL. Não são fornecidos dados do branco, portanto não subtraia nada da absorbância observada. Determine a concentração média e a incerteza (Equação 4-16) do nitrogênio de nitrato (ppm) na água do aquário.

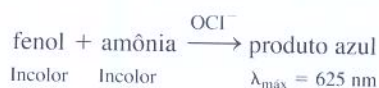
Nitrogênio do nitrato (ppm) em 50,0 μL de amostra	Absorbância em 540 nm
0,250	0,062
0,500	0,069
1,00	0,108
1,50	0,126
2,50	0,209
5,00	0,423
7,50	0,592
10,00	0,761
aquário	0,192
aquário	0,201

Dados de H. Van Ryswyk, E. W. Hall, S. J. Petesch e A. E. Wiedeman, *J. Chem. Ed.* **2007**, *84*, 306.

(c) O nitrogênio de nitrato (ppm) significa microgramas de N de nitrato por grama de solução. A inclinação da curva de calibração é (absorbância)/(ppm de N de nitrato no padrão). Determine a molaridade do produto colorido se o padrão contém 1,00 ppm de N de nitrato. Calcule a absortividade molar do produto colorido, admitindo que o caminho óptico da cubeta é de 1,00 cm e as massas específicas das soluções-padrão são próximas de 1,00 g/mL.

18-26. Começando com NH_3 28,6% em massa, explique como preparar padrões de NH_3 contendo exatamente 1,0, 2,00, 4,00 e 8,00 ppm de nitrogênio (1 ppm = 1 μg/mL) para uma curva de calibração espectrofotométrica. Utilize uma *massa* conhecida de reagente concentrado e quaisquer balões ou pipetas das Tabelas 2-2 e 2-3.

18-27. A amônia (NH_3) é determinada espectrofotometricamente através da sua reação com o fenol na presença de hipoclorito (OCl^-):

$$\underset{\text{Incolor}}{\text{fenol}} + \underset{\text{Incolor}}{\text{amônia}} \xrightarrow{OCl^-} \underset{\lambda_{máx} = 625 \text{ nm}}{\text{produto azul}}$$

1. Uma amostra de proteína de 4,37 mg foi digerida quimicamente para converter seu nitrogênio em NH_3 e, então, foi diluída a 100,0 mL.
2. A seguir, 10,0 mL da solução foram colocados em um balão volumétrico de 50 mL e tratados com 5 mL de solução de fenol mais 2 mL de solução de NaOCl. A amostra foi diluída a 50,0 mL e, após 30 minutos, a absorbância em 625 nm foi medida em uma cubeta de 1,00 cm.
3. Uma solução-padrão foi preparada a partir de 0,010 0 g de NH_4Cl (MF 53,49) dissolvidos em 1,00 L de água. Uma alíquota de 10,0 mL deste padrão foi colocada em um balão volumétrico de 50 mL, e a solução foi analisada da mesma maneira que a amostra desconhecida.
4. Um reagente de branco foi preparado utilizando água destilada no lugar de amostra desconhecida.

Amostra	Absorbância em 625 nm
Branco	0,140
Padrão	0,308
Amostra desconhecida	0,592

(a) A partir da etapa 3, calcule a absortividade molar do produto azul.

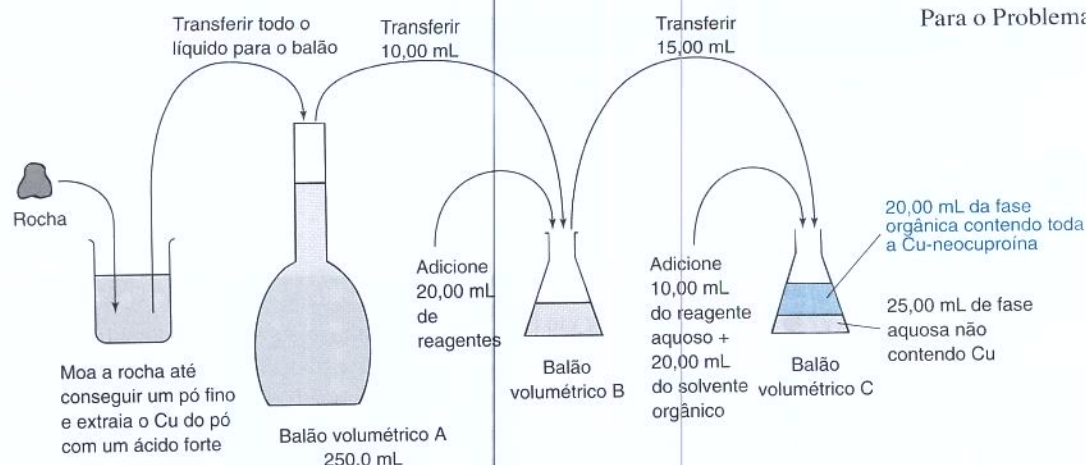
(b) Utilizando a absortividade molar, ache $[NH_3]$ na etapa 2.

(c) A partir de **(b)**, determine $[NH_3]$ na solução de 100 mL da etapa 1.

(d) Encontre a massa percentual do nitrogênio na proteína.

18-28. O íon Cu^{2+} reage com a neocuproína para formar (neocuproína)$_2$-Cu^+, com absorção máxima em 454 nm. A neocuproína reage com alguns poucos metais. O complexo de cobre é solúvel em isoamil álcool, um solvente orgânico que não se dissolve apreciavelmente na água. Quando o isoamil álcool é adicionado à água resulta em uma mistura de duas camadas, com a água mais densa embaixo. Se a (neocuproína)$_2$-Cu^+ está presente, virtualmente toda ela passa para a fase orgânica. Para o propósito deste problema, admita que nada do álcool isoamílico se dissolve na água e que o complexo colorido se encontra somente na fase orgânica.

1. Uma rocha contendo cobre é pulverizada e os metais são extraídos com ácido forte. O ácido é neutralizado com uma base e a solução é diluída a 250,0 mL no balão A.
2. 10,00 mL da solução são transferidos para o balão B e tratados com 10,00 mL de um agente redutor para reduzir Cu^{2+} a Cu^+. Então, 10,00 mL de tampão são adicionados para conduzir o pH a um valor adequado para a formação do complexo com a neocuproína.
3. 15,00 mL da solução são retirados e colocados no balão C. Ao balão são adicionados 10,00 mL de neocuproína aquosa e 20,00 mL de álcool isoamílico. Após a agitação dos balões e as fases estarem separadas, toda a (neocuproína)$_2$-Cu^+ se encontra na fase orgânica.
4. Uns poucos mililitros da camada superior são retirados e a absorbância é medida em 454 nm em uma célula de 1,00 cm. Um branco seguindo o mesmo procedimento deu uma absorbância de 0,056.

Para o Problema 18-28.

(a) Admita que a rocha continha 1,00 mg de Cu. Qual será a concentração de cobre (mols por litro) na fase do álcool isoamílico?

(b) Se a absortividade molar da (neocuproína)$_2$-Cu^+ é $7{,}90 \times 10^3$ M^{-1} cm^{-1}, qual será a absorbância observada?

(c) Uma rocha é analisada e fornece uma absorbância final de 0,874 (não corrigida com o branco). Quantos miligramas de cobre estão na rocha?

18-29. Análise espectrofotométrica do fosfato:

Soluções-Padrão

A. KH_2PO_4 (di-hidrogenofosfato de potássio, MF 136,09): 81,37 mg dissolvidos em 500,0 mL de H_2O

B. $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (molibdato de sódio): 1,25 g em 50 mL de H_2SO_4 5 M

C. $H_3NN_3^{2}{+}SO_4^{2-}$ (sulfato de hidrazina): 0,15 g em 100 mL de H_2O

Procedimento

Coloque a amostra (a amostra desconhecida ou a solução-padrão de fosfato, A) em um balão volumétrico de 5 mL e adicione 0,500 mL de B e 0,200 mL de C. Dilua quase 5 mL com água e aqueça a 100°C por 10 minutos para formar o produto azul ($H_3PO_4(MoO_3)_{12}$, ácido 12-molibdofosfórico). Resfrie o balão até a temperatura ambiente, dilua com água até a marca, misture bem e meça a absorbância em 830 nm em uma célula de 1,00 cm.

(a) Quando 0,140 mL da solução A foram analisados, uma absorbância de 0,829 foi registrada. Um branco seguindo o mesmo procedimento deu uma absorbância de 0,017. Determine a absortividade molar do produto azul.

(b) Uma solução contendo fosfato de proteína de armazenamento de ferro ferritina foi analisada. Uma amostra desconhecida contendo 1,35 mg de ferritina foi digerida em um volume total de 1,00 mL para liberar o PO_4^{3-} da proteína. Então, 0,300 mL desta solução foram analisados e resultou uma absorbância de 0,836. Um branco seguindo o mesmo procedimento deu uma absorbância de 0,038. Calcule a porcentagem em massa de fósforo na ferritina.

Notas e Referências

1. Web sites sobre a destruição do ozônio: http://www.nas.nasa.gov/about/education/ozone/e http://www.chemheritage.org/educationservices/faces/facehome.htm

2. R. W. Ricci, M. A. Ditzler e L. P. Nestor, *J. Chem. Ed.* **1994**, *71*, 983.

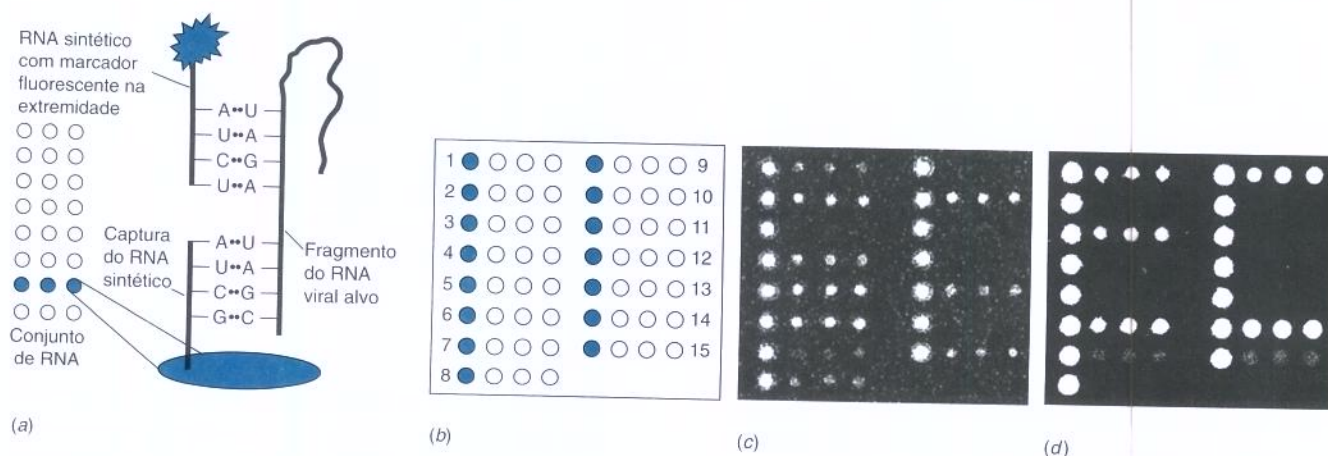
3. D. H. Alman e F. W. Billmeyer, Jr., *J. Chem. Ed.* **1976**, *53*, 166.

4. Demonstrações de sala de aula dos espectros de absorção e emissão com uma Web câmera e um espectrofotômetro de fibra óptica são descritas por B. N. Niece, *J. Chem. Ed.* **2006**, *83*, 761.

5. M. S. Han e D. H. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3809.

6. H. Van Ryswyk, E. W. Hall, S. J. Petesch e A. E. Wiedeman, *J. Chem. Ed.* **2007**, *84*, 306.

7. C. Walters, A. Keeney, C. T. Wigal, C. R. Johnston e R. D. Cornelius, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 99.

Identificação do Vírus da Gripe com um Conjunto de RNA e Marcadores Fluorescentes

(*a*) Diagrama esquemático da fluorescência de hibridização. As bases no RNA são adenina (A), uracila (U), guanina (G) e citosina (C), cujas ligações de hidrogênio unem A a U e G a C. (*b*) Esquema dos pontos em um "microarranjo". (*c*) Imagem fluorescente da variedade H_3N_2 da gripe A. (*d*) Imagem fluorescente da variedade H_5N_1 (gripe aviária). [As figuras *b-d* provêm de E. Dawson, C. L. Moore, J. A. Smagala, D. M. Dankbar, M. Mehlmann, M. B. Townsend, C. B. Smith, N. J. Cox, R. D. Kuchta e K. R. Rowlen, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 7610; *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 378.]

O vírus da gripe é responsável por 36 000 mortes por ano nos Estados Unidos. O vírus é classificado nos tipos A, B e C e em subtipos ("variedades") segundo as diferenças nas proteínas virais. Uma variedade particular de vírus aviário ("gripe da ave") tem interesse particular porque tem potencial para causar uma pandemia humana. A Organização Mundial de Saúde identifica as variedades de gripe de modo a preparar vacinas. Os métodos convencionais de classificação são caros e exigem dias ou semanas. Um conjunto de RNA tem o potencial de reduzir o custo e o tempo.

O conjunto visto na figura possui quinze filas de pontos contendo RNA sintético de "captura" ligado covalentemente a uma lâmina de vidro. Três pontos em cada fila contêm o mesmo RNA de captura destinado a se ligar a uma pequena seção de um filamento do RNA viral. O ponto à esquerda em cada fila é de controle, que se torna fluorescente em todos os testes e serve como padrão interno. O RNA viral extraído de pacientes é *amplificado* (reproduzido em várias cópias) e *digerido* (clivado em fragmentos). O RNA de captura na lâmina de vidro se liga a fragmentos selecionados do RNA viral. Outro RNA sintético com um grupo fluorescente se liga a uma seção diferente do RNA viral. Após permitir que o RNA viral digerido se ligue ao RNA de captura e ao RNA fluorescente, o excesso deste último é removido. A intensidade da fluorescência em cada ponto se relaciona à quantidade de RNA viral ligada naquele ponto.

Os métodos de reconhecimento-padrão indicam que os brilhos relativos em pontos diferentes correspondem a uma determinada variedade de gripe. Em seu primeiro teste com pacientes 50 de 53 amostras foram corretamente identificadas. Houve também um *falso positivo* e dois *falsos negativos*. Um falso positivo significa que a variedade que se supunha estar presente não estava de fato na amostra. Um falso negativo falha em identificar a variedade procurada quando ela na verdade se acha presente. A taxa de resultados bem-sucedidos é maior do que aquela dos testes de diagnóstico rápido existentes, o que dá tempo para analisar os possíveis erros em testes médicos.

CAPÍTULO 19

Espectrofotometria: Instrumentos e Aplicações

Neste capítulo descrevemos os componentes de um espectrofotômetro, alguns dos processos físicos que ocorrem quando a luz é absorvida por moléculas e algumas aplicações importantes da espectrofotometria na química analítica. Novos instrumentos analíticos e procedimentos na medicina e na biologia, como o conjunto de RNA, vêm sendo desenvolvidos pela combinação de métodos ópticos sensíveis com elementos de reconhecimento biologicamente específicos.

19-1 O Espectrofotômetro

Os requisitos mínimos para um *espectrofotômetro de feixe simples* foram mostrados na Figura 18-4. A *luz policromática* de uma lâmpada passa através de um *monocromador* que separa os diferentes comprimentos de onda presentes e seleciona uma faixa estreita de comprimentos de onda, que passa pela amostra. Define-se transmitância como P/P_0, onde P_0 é a energia radiante que chega ao detector quando o compartimento de amostra contém uma solução sem analito (branco), e P é a energia radiante que atinge o detector quando o analito se acha presente no compartimento de amostra. Num espectrofotômetro de feixe simples duas amostras diferentes devem ser posicionadas alternadamente no caminho do feixe de radiação. Existe erro caso a intensidade da fonte de radiação ou a resposta do detector varie entre as duas medidas.

A *luz policromática* contém muitos comprimentos de onda (literalmente, "muitas cores").

Para relembrar:

$$\text{transmitância} = T = \frac{P}{P_0}$$

$$\text{absorbância} = -\log T$$

O *espectrofotômetro de feixe duplo* na Figura 19-1 apresenta um espelho rotatório (o *alternador de feixe*), o qual faz alternar a passagem de luz através da amostra e da referência várias vezes a cada segundo. A energia radiante proveniente da cubeta de referência, que é preenchida com uma solução em branco ou solvente puro, é P_0. A luz que emerge da cubeta contendo a amostra tem potência P. Ao medir P e P_0 várias vezes a cada segundo o instrumento compensa as variações na intensidade da fonte e na resposta do detector. A Figura 19-2

Figura 19-1 Diagrama esquemático de um espectrofotômetro de varredura de feixe duplo. Um espelho rotatório permite que a radiação incidente passe de maneira alternada pelas cubetas que contêm a amostra e a referência.

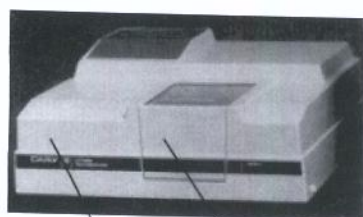
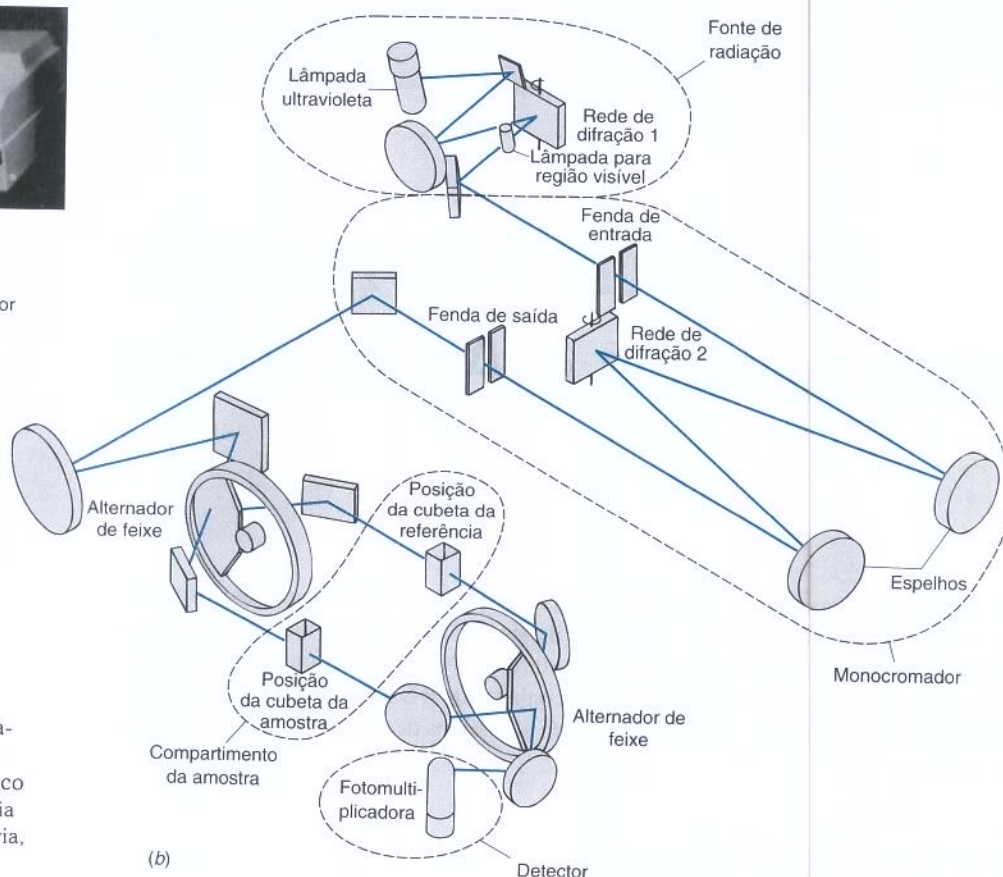



Figura 19-2 (*a*) Espectrofotômetro ultravioleta-visível Varian Cary 3E. (*b*) Diagrama esquemático do banco óptico do instrumento. [Cortesia Varian Australia Pty. Ltd., Victoria, Austrália.]

mostra um instrumento de feixe duplo e a disposição de seus componentes. Vamos descrever agora seus componentes principais.

Fontes de Radiação

A radiação ultravioleta é prejudicial aos olhos. Não olhe para uma fonte de radiação ultravioleta sem proteção adequada.

Pergunta A que comprimentos de onda (em μm e nm) correspondem os seguintes números de onda: 5 000 e 200 cm^{-1}?

Resposta:
5 000 cm^{-1} = 2 μm = 2 000 nm
200 cm^{-1} = 50 μm = 50 000 nm

As duas lâmpadas na parte superior da Figura 19-2*b* fornecem radiação na região do visível e do ultravioleta. Uma *lâmpada de tungstênio* comum, cujo filamento opera a uma temperatura próxima de 3 000 K, produz radiação na região do visível e do infravermelho próximo em comprimentos de onda entre 320 e 2 500 nm (Figura 19-3). Para a espectroscopia na região ultravioleta normalmente empregamos uma *lâmpada de deutério*, na qual uma descarga elétrica controlada provoca a dissociação do D_2 e a emissão de radiação ultravioleta de 200 a 400 nm (Figura 19-3). Em um espectrofotômetro típico, a troca entre as lâmpadas de deutério e tungstênio é feita em 360 nm, de forma que esteja sempre sendo usada a fonte mais intensa. Outras fontes de radiação visível e ultravioleta compreendem lâmpadas de descarga elétrica cheias com vapor de mercúrio ou gás xenônio. A radiação infravermelha (5 000 a 200 cm^{-1})

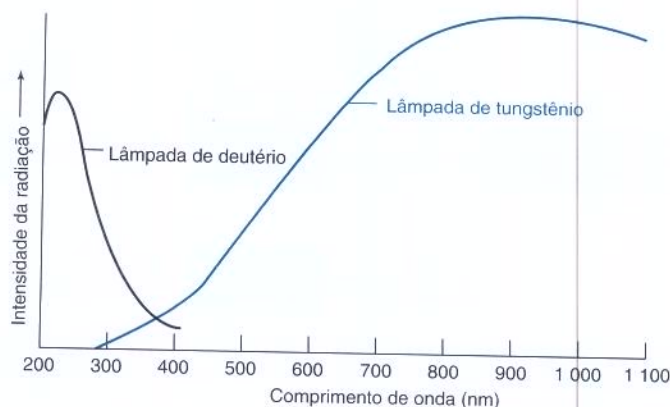



Figura 19-3 Intensidades de uma lâmpada de filamento de tungstênio a 3 200 K e de uma lâmpada de descarga elétrica de deutério.

é normalmente obtida a partir de um *globar*, que é um cilindro de carbeto de silício aquecido eletricamente próximo a 1 500 K. Lasers são fontes de radiação extremamente intensas que apresentam um ou alguns comprimentos de onda.

Monocromador

Um **monocromador** dispersa a radiação nos comprimentos de onda que a compõem e seleciona uma faixa estreita de comprimentos de onda para passar pela amostra. O monocromador na Figura 19-2*b* consiste em duas fendas, uma para a entrada e a outra para a saída da radiação, espelhos e uma *rede de difração* para dispersar a radiação. Os instrumentos mais antigos usavam *prismas* no lugar da rede de difração.

Uma **rede de difração** possui uma série de ranhuras impressas em sua superfície, bem próximas umas das outras. Quando a radiação é refletida ou transmitida pela rede cada linha se comporta como uma fonte independente de radiação. Os diferentes comprimentos de onda são refletidos ou transmitidos pela rede em ângulos diferentes (Prancha 17 no encarte em cores). A mudança de direção dos raios de radiação, provocada pela rede, é denominada **difração**. (A mudança de direção dos raios de radiação por meio de um prisma ou por meio de uma lente, chamada de *refração*, é mostrada na Prancha 18 do encarte em cores.)

Rede: dispositivo óptico onde existem ranhuras espaçadas de maneira próxima

Difração: mudança de direção da radiação causada por uma rede

Refração: mudança de direção da radiação causada por um prisma ou uma lente

No monocromador de rede na Figura 19-4 a radiação *policromática*, proveniente da fenda de entrada, é *colimada* (forma-se um feixe com raios paralelos) por um espelho côncavo. Esses raios atingem uma rede de difração, onde os componentes da radiação, correspondentes a diferentes comprimentos de onda, são difratados em diferentes ângulos. A radiação difratada incide então em um segundo espelho côncavo, que focaliza cada comprimento de onda em um ponto diferente do plano focal. A rede direciona uma estreita faixa de comprimentos de onda na direção da fenda de saída do monocromador. A rotação da rede permite que comprimentos de onda diferentes passem através da fenda de saída.

A difração em uma rede de difração é mostrada na Figura 19-5. Ela contém uma série de ranhuras paralelas muito próximas, separadas por uma mesma distância d. Quando a radiação é refletida a partir da rede cada ranhura se comporta como uma fonte de radiação. Quando raios de radiação adjacentes estão em fase eles se intensificam entre si. Quando eles estão fora de fase, eles se cancelam (Figura 19-6).

A interferência construtiva ocorre quando a diferença na distância percorrida pelas duas radiações ($a - b$) na Figura 19-5 é um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação:

$$n\lambda = a - b \qquad (19\text{-}1)$$

onde a ordem de difração, n, é ±1, ±2, ±3, ±4, etc. O máximo de interferência para $n = \pm1$ é chamado de *difração de primeira ordem*. Quando $n = \pm2$, temos uma *difração de segunda ordem*, e assim por diante.

Espelhos côncavos

Rede de difração

Fenda de entrada

Fenda de saída

Plano focal

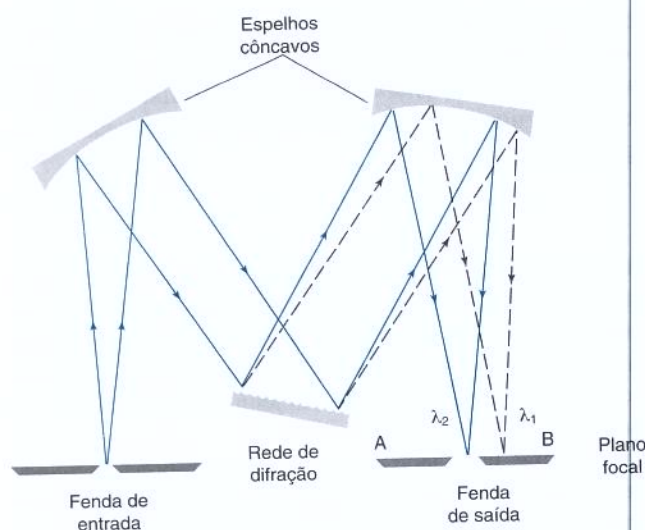



Figura 19-4 Monocromador de rede Czerny-Turner.

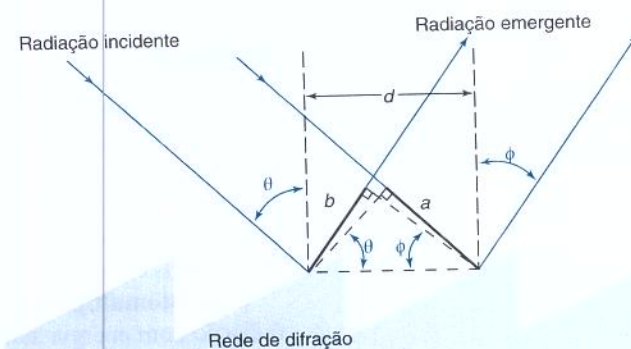



Figura 19-5 Princípio de funcionamento de uma rede de difração.

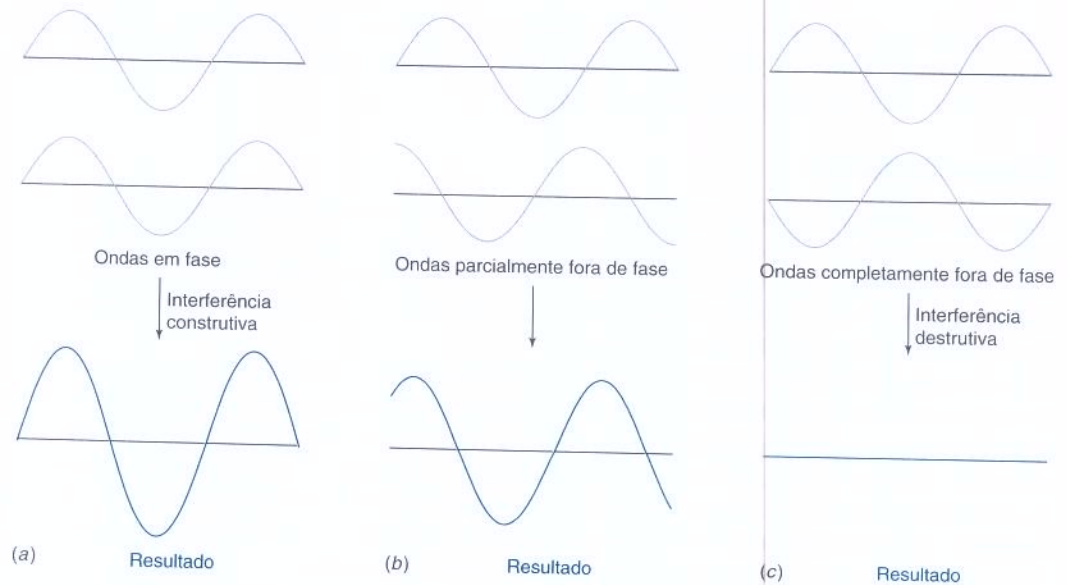



Figura 19-6 Interferência de ondas adjacentes que se encontram (*a*) a 0°, (*b*) a 90° e (*c*) 180° fora de fase.

Na Figura 19-5 o ângulo incidente, θ, é positivo por definição. O ângulo de difração, ϕ, na Figura 19-5, é medido na direção oposta a do ângulo θ, sendo, então, negativo por convenção. É possível que o ângulo ϕ fique do mesmo lado que a linha normal como o ângulo θ. Na Figura 19-5, $a = d \operatorname{sen} \theta$ e $b = -d \operatorname{sen} \phi$ (pois ϕ é negativo e, consequentemente, sen ϕ é negativo). Substituindo esses valores na Equação 19-1 obtemos a condição para que ocorra a interferência construtiva:

Equação da rede:

$$n\lambda = d(\operatorname{sen}\theta + \operatorname{sen}\phi) \quad (19\text{-}2)$$

Para cada ângulo de incidência θ há uma série de ângulos de difração ϕ, no qual um determinado comprimento de onda produzirá uma interferência construtiva máxima, como mostrado na Prancha 19 no encarte em cores.

Em geral, a difração de primeira ordem de um comprimento de onda se sobrepõe às ordens superiores de outro comprimento de onda. Portanto, *filtros* que rejeitam vários comprimentos de onda são utilizados para selecionar um determinado comprimento de onda, enquanto outros comprimentos de onda são rejeitados no mesmo ângulo de difração. Os espectrofotômetros de alta qualidade empregam várias redes com diferentes espaçamentos entre as ranhuras, otimizadas para diferentes comprimentos de onda. Os espectrofotômetros com dois monocromadores em série (*monocromador duplo*) reduzem a radiação indesejada em várias ordens de grandeza.

Um compromisso entre resolução e qualidade de sinal: quanto mais estreita for a fenda de saída, maior a resolução entre picos próximos e mais ruidoso o espectro.

A diminuição da largura da fenda de saída no monocromador da Figura 19-4 diminui a largura da banda selecionada e a energia que chega ao detector. Dessa maneira, *a resolução de bandas muito próximas é alcançada à custa da diminuição da relação sinal/ruído*. Para análises quantitativas é razoável que a largura da banda de um monocromador seja $\leq \frac{1}{5}$ da largura da banda de absorção (Figura 19-7).

Detector

A resposta de um detector é uma função do comprimento de onda da radiação incidente.

Um detector produz um sinal elétrico quando é atingido por fótons. A Figura 19-8 mostra que a resposta de um detector depende do comprimento de onda dos fótons incidentes. Em um espectrofotômetro de feixe simples o ajuste de transmitância 100% deve ser corrigido toda vez que o comprimento de onda for mudado para se obter o máximo de rendimento que pode ser obtido do detector para cada comprimento de onda. As leituras subsequentes são escalonadas em relação à leitura de 100%.

Uma **fotomultiplicadora** (Figura 19-9) é um detector de grande sensibilidade. Quando radiação com energia suficiente atinge um catodo fotossensível, elétrons são emitidos para o vácuo dentro do tubo. Os elétrons emitidos atingem uma segunda superfície, denominada *dinodo*, que é positiva em relação ao catodo. Os elétrons atingem o dinodo com energia ci-

Figura 19-7 A escolha do comprimento de onda e da largura da banda do monocromador. Para uma análise quantitativa, selecione um comprimento de onda de absorbância máxima de modo que pequenos erros no comprimento de onda não mudem significativamente a absorbância. Selecione uma largura de banda do monocromador (com base na largura da fenda de saída na Figura 19-4) pequena o bastante para que ela não distorça a forma do pico, ao mesmo tempo em que o espectro não apresente ruído demasiadamente elevado. O alargamento da largura da fenda distorce o espectro. No último espectro (0,1 nm), uma largura da banda do monocromador correspondendo a 1/5 da largura da banda de absorção (medido a meia-altura do pico) evita a distorção. [Cortesia de M. D. Seltzer, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]

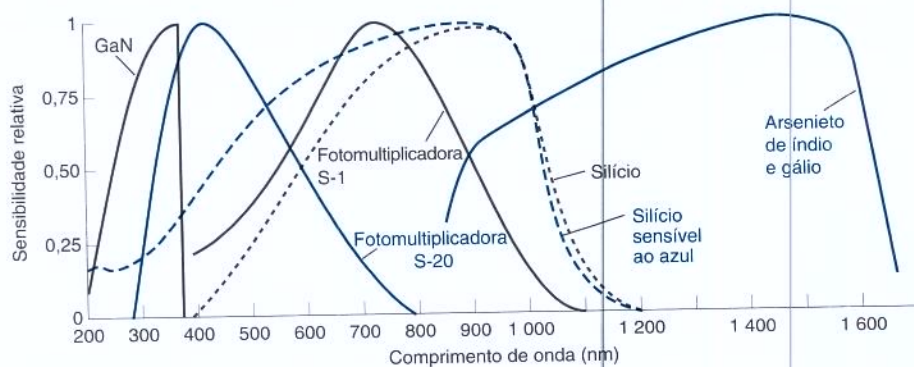



Figura 19-8 Resposta de vários detectores. Cada curva é normalizada para um valor máximo de 1. [Cortesia de Barr Associates, Westford, MA. Dados para o GaN obtidos de APA Optics, Blaine, MN. Dados para o InGaAs obtidos de Shimadzu Corp. Tóquio.]

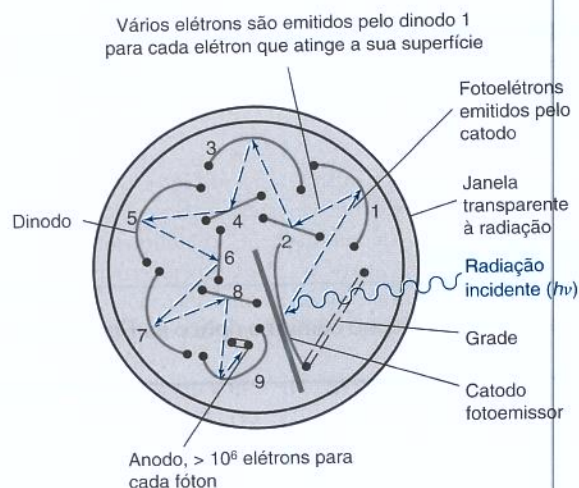



Figura 19-9 *Esquerda:* diagrama de uma fotomultiplicadora com nove dinodos. A amplificação do sinal ocorre em cada dinodo, que está aproximadamente 90 volts mais positivo do que o dinodo anterior. *Direita:* fotomultiplicadora. [Fotografia de David J. Green/ Alamy.]

nética superior à sua energia cinética original. Cada um dos elétrons energizados retira mais de um elétron da superfície do dinodo. Esses novos elétrons são acelerados na direção de um segundo dinodo, que é mais positivo que o primeiro dinodo. Ao atingirem o segundo dinodo mais elétrons são arrancados e acelerados na direção de um terceiro dinodo. Esse processo é repetido diversas vezes, até que mais que 10^6 elétrons sejam finalmente coletados para cada fóton que atingiu a primeira superfície. Dessa maneira, intensidades de radiação extremamente baixas são traduzidas em sinais elétricos mensuráveis.

Espectrofotômetro com Arranjo de Fotodiodos

Um espectrofotômetro *por dispersão* dispersa a luz da fonte em seus comprimentos de onda, e então mede a absorção de cada banda estreita de comprimentos de onda por vez.

Um arranjo de fotodiodos típico é sensível à radiação visível e ultravioleta, com uma curva de resposta similar àquela do silício sensível ao azul na Figura 19-8.

Características de um espectrofotômetro com arranjo de diodos:

- velocidade (~1 s por espectro)
- excelente reprodutibilidade do comprimento de onda (porque não há rotação da rede)
- medidas simultâneas em múltiplos comprimentos de onda
- relativamente insensível a erros devidos à radiação parasita
- resolução relativamente pobre (1 a 3 nm)

Nos espectrômetros por dispersão descritos até o momento a varredura compreende apenas um comprimento de onda de cada vez. Um *espectrofotômetro com arranjo de fotodiodos* registra todos os comprimentos de onda simultaneamente. O espectro completo de um composto que elui de uma coluna cromatográfica pode ser registrado em uma fração de segundo por um espectrofotômetro com arranjo de fotodiodos. O coração dessa espectroscopia rápida é o ***arranjo de fotodiodos***, como o que é apresentado na Figura 19-10. Ele contém 1 024 elementos detectores semicondutores individuais (diodos) em uma fileira.

No espectrofotômetro com arranjo de fotodiodos na Figura 19-11, a *radiação branca* (com todos os comprimentos de onda) passa através da amostra. A radiação entra por um **policromador**, que dispersa a radiação nos comprimentos de onda que a compõem e direciona a radiação para o arranjo de diodos. *Cada diodo recebe uma faixa diferente de comprimentos de onda.* A resolução, que é tipicamente de 1 a 3 nm, depende da proximidade entre os diodos e do valor da dispersão que é produzida pelo policromador. A título de comparação, espectrofotômetros por dispersão de alta qualidade podem apresentar resoluções da ordem de 0,1 nm. Os espectrofotômetros com arranjo de fotodiodos são mais rápidos que os modelos por dispersão porque o arranjo mede todos os comprimentos de onda simultaneamente, em vez de um a cada vez. Em geral, um espectrofotômetro com arranjo de fotodiodos é um instrumento de feixe único, sujeito a erros de absorbância devido às variações da intensidade da fonte e da resposta do detector entre as calibrações.

Figura 19-10 Fotografia de um arranjo com 1 024 elementos, cada um com 25 μm de largura e 2,5 mm de altura. O circuito integrado inteiro tem 5 cm de comprimento. [Cortesia de Oriel Corporation, Stratford, CT.]

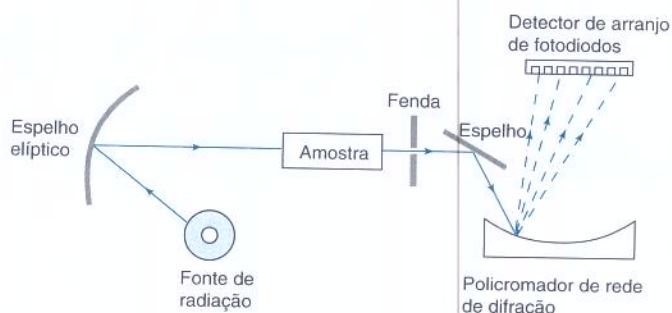



Figura 19-11 Esquema de um espectrofotômetro com arranjo de fotodiodos. O espectro na Figura 20-16 (no próximo capítulo) foi obtido com um detector constituído por um arranjo de fotodiodos.

Pergunte a Você Mesmo

19-A. Explique qual a função de cada componente no caminho óptico na Figura 19-2, começando pela lâmpada e terminando no detector.

19-2 Análise de uma Mistura

Quando existe mais de uma espécie que absorve radiação em uma solução, *a absorbância em qualquer comprimento de onda é a soma das absorbâncias de todas as espécies naquele comprimento de onda:*

Absorbância de uma mistura:

$$A = \varepsilon_X b[X] + \varepsilon_Y b[Y] + \varepsilon_Z b[Z] + \cdots \quad (19\text{-}3)$$

A absorbância é aditiva.

onde ε é a absortividade molar de cada uma das espécies (X, Y, Z etc.), e b é o caminho óptico. Se medirmos os espectros dos componentes puros de uma determinada mistura em experimento à parte poderemos decompor matematicamente o espectro da mistura nos espectros dos seus componentes.

A Figura 19-12 mostra os espectros de complexos de titânio e vanádio e de uma mistura desconhecida de ambos. O complexo de titânio será representado por X, enquanto o de vanádio será por Y. Para analisar uma mistura, normalmente escolhemos comprimentos de onda correspondentes à absorção máxima para os componentes individuais. A exatidão aumenta se o composto Y absorve fracamente no comprimento de onda máximo para o composto X, e se este absorve fracamente no comprimento de onda máximo para Y. Na Figura 19-12 os dois espectros se sobrepõem muito, de modo que haverá uma certa perda de exatidão.

Normalmente selecionamos comprimentos de onda onde a absorção é máxima. A absorbância da mistura não deve ser demasiada baixa ou elevada para que a incerteza na absorbância seja pequena.

Escolhendo os comprimentos de onda λ' e λ'' correspondentes aos máximos de absorção na Figura 19-12 podemos escrever uma expressão para a lei de Beer para cada comprimento de onda:

$$A' = \varepsilon'_X b[X] + \varepsilon'_Y b[Y] \qquad A'' = \varepsilon''_X b[X] + \varepsilon''_Y b[Y] \quad (19\text{-}4)$$

Resolvendo as Equações 19-4 para [X] e [Y], encontramos:

Análise de uma mistura quando os espectros estão resolvidos:

$$[X] = \frac{1}{D}(A'\varepsilon''_Y - A''\varepsilon'_Y)$$
$$[Y] = \frac{1}{D}(A''\varepsilon'_X - A'\varepsilon''_X) \quad (19\text{-}5)$$

onde $D = b(\varepsilon'_X\varepsilon''_Y - \varepsilon'_Y\varepsilon''_X)$. Para analisar a mistura medimos as absorbâncias em dois comprimentos de onda, e temos que conhecer o ε de cada composto em cada comprimento de onda.

Exemplo **Análise de uma Mistura Utilizando as Equações 19-5**

As absortividades molares de X (o complexo de Ti) e de Y (o complexo de V) na Figura 19-12 foram medidas com amostras puras de cada um deles:

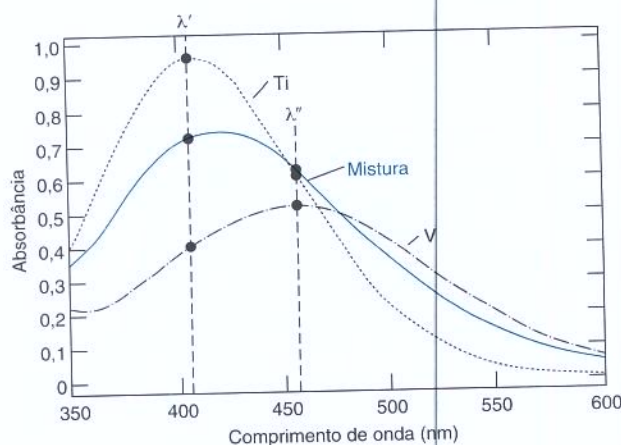



Figura 19-12 Espectro, na região do visível, dos complexos de peróxido de hidrogênio com Ti(IV) (1,32 mM), de V(V) (1,89 mM) e de uma mistura desconhecida contendo ambos os íons. Todas as soluções contêm 0,5% m/m de H_2O_2 e H_2SO_4 ~0,01 M em uma cubeta de 1,00 cm de caminho óptico. [De M. Blanco, H. Iturriaga, S. Maspoch e P. Tarín, *J. Chem. Ed.* **1989**, *66*, 178. Consulte esse artigo para conhecer um método mais exato para encontrar a composição da mistura usando mais de dois comprimentos de onda.]

λ (nm)	ε (M^{-1} cm^{-1}) X	Y
$\lambda' \equiv 406$	$\varepsilon'_X = 720$	$\varepsilon'_Y = 212$
$\lambda'' \equiv 457$	$\varepsilon''_X = 479$	$\varepsilon''_Y = 274$

Uma mistura de X e Y em uma célula de 1,00 cm apresentou uma absorbância $A' = 0{,}722$ a 406 nm e $A'' = 0{,}641$ a 457 nm. Determine as concentrações de X e Y na mistura.

SOLUÇÃO Usando as Equações 19-5 e considerando $b = 1{,}00$, temos

$$D = b(\varepsilon'_X\varepsilon''_Y - \varepsilon'_Y\varepsilon''_X) = (1{,}00)[(720)(274) - (212)(479)] = 9{,}57_3 \times 10^4$$

$$[X] = \frac{1}{D}(A'\varepsilon''_Y - A''\varepsilon'_Y) = \frac{(0{,}722)(274) - (0{,}641)(212)}{9{,}57_3 \times 10^4} = 6{,}47 \times 10^{-4}\ M$$

$$[Y] = \frac{1}{D}(A''\varepsilon'_X - A'\varepsilon''_X) = \frac{(0{,}641)(720) - (0{,}722)(479)}{9{,}57_3 \times 10^4} = 1{,}21 \times 10^{-3}\ M$$

Teste a Você Mesmo A absorbância da mistura é 0,600 a 406 nm e 0,500 a 457 nm. Determine [X] e [Y]. (**Resposta:** 0,610 mM, 0,758 mM)

Pontos Isosbésticos

Se uma espécie X é convertida em outra espécie Y, no curso de uma reação química, o espectro da mistura de X e Y tem um comportamento característico e muito óbvio, mostrado na Figura 19-13. Se os espectros de X puro e de Y puro cruzam um com o outro em algum comprimento de onda, então todos os espectros obtidos durante essa reação química cruzarão no mesmo ponto, denominado **ponto isosbéstico**. *A observação de um ponto isosbéstico, durante uma reação química, é uma boa evidência de que apenas duas espécies principais estão presentes.*

O indicador ácido-base vermelho de metila, mostrado na margem ao lado, muda de cor entre o vermelho (HIn) e o amarelo (In^-) próximo a pH 5,1. Como os espectros de HIn e de In^- (na mesma concentração) se cruzam em 465 nm na Figura 19-13, *todos* os espectros se cruzam nesse ponto. (Se os espectros de HIn e de In^- se cruzassem em diferentes pontos haveria vários pontos isosbésticos.)

[Margem: estruturas do vermelho de metila — $(H_3C)_2N$–C₆H₄–N=N⁺(H)–C₆H₄–CO_2^-, HIn (vermelho) ⇌ ($pK_2 = 5{,}1$) $(H_3C)_2N$–C₆H₄–N=N–C₆H₄–CO_2^-, In^- (amarelo)]

Ocorre um ponto isosbéstico quando $\varepsilon_X = \varepsilon_Y$ e [X] + [Y] é constante.

Para compreendermos por que existe um ponto isosbéstico escrevemos, inicialmente, uma equação para a absorbância da solução em 465 nm:

$$A^{465} = \varepsilon^{465}_{HIn}b[HIn] + \varepsilon^{465}_{In^-}b[In^-] \qquad (19\text{-}6)$$

Porém, os espectros do HIn puro e do In^- (na mesma concentração) se cruzam em 465 nm, de modo que ε^{465}_{HIn} tem que ser igual a $\varepsilon^{465}_{In^-}$. Considerando que $\varepsilon^{465}_{HIn} = \varepsilon^{465}_{In^-} = \varepsilon^{465}$, podemos reescrever a Equação 19-6 na forma:

$$A^{465} = \varepsilon^{465}b([HIn] + [In^-]) \qquad (19\text{-}7)$$

Figura 19-13 Espectro de absorção em função do pH de uma solução de vermelho de metila $3{,}7 \times 10^{-4}$ M entre pH 4,5 e 7,1. [De E. J. King, *Acid-Base Equilibria* (Oxford: Pergamon Press, 1965).]

Na Figura 19-13 todas as soluções contêm a mesma concentração total de vermelho de metila (= [HIn] − [In⁻]). Apenas o pH varia. Portanto, a soma das concentrações na Equação 19-7 é constante, e existe um ponto isosbéstico porque A^{465} é constante.

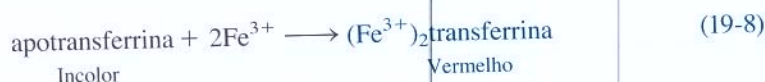
Pergunte a Você Mesmo

19-B. **(a)** No exemplo que segue as Equações 19-5, uma mistura de X e Y em uma *cubeta de 0,100 cm* apresentou absorbância de 0,233 a 406 nm e 0,200 a 457 nm. Determine [X] e [Y].
(b) Se a concentração total de vermelho de metila aumentasse em 37% a partir de qualquer concentração mostrada na Figura 19-13, haveria ainda o ponto isosbéstico a 465 nm? Por quê?

19-3 Titulações Espectrofotométricas

Numa **titulação espectrofotométrica** acompanham-se as mudanças na absorção ou emissão de radiação eletromagnética para detecção do ponto final. Consideremos, agora, um exemplo da bioquímica.

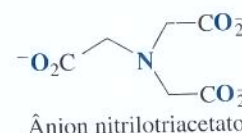
O ferro para biossíntese é transportado através da corrente sanguínea pela proteína *transferrina* (Figura 19-14). Uma solução de transferrina pode ser titulada com ferro para medir sua capacidade de se ligar ao ferro. A transferrina sem ferro, chamada de *apotransferrina*, é incolor. Cada molécula de proteína, com massa molecular de 81 000, liga-se a dois íons Fe^{3+}. Quando esse íon se liga à proteína aparece uma cor vermelha com absorbância máxima em 465 nm. A intensidade da cor nos permite seguir o curso da titulação de uma quantidade desconhecida de apotransferrina com solução-padrão de Fe^{3+}.

$$\underset{\text{Incolor}}{\text{apotransferrina}} + 2Fe^{3+} \longrightarrow \underset{\text{Vermelho}}{(Fe^{3+})_2\text{transferrina}} \qquad (19\text{-}8)$$

A Figura 19-15 mostra a titulação de 2,000 mL de apotransferrina com nitrilotriacetato férrico 1,79 × 10^{-3} M. Quando o ferro é adicionado à proteína a cor vermelha aparece e a absorbância aumenta. Quando a proteína está saturada com ferro este não pode mais ligar-se, e a curva muda de inclinação. O ponto final é obtido pela interseção em 203 μL a partir da extrapolação das duas linhas retas. A absorbância aumenta ligeiramente após o ponto de equivalência porque o nitrilotriacetato férrico apresenta alguma absorbância a 465 nm.

Emprega-se o nitrolotriacetato férrico porque Fe^{3+} precipita como $Fe(OH)_3$ em solução neutra. O nitriloacetato se liga ao Fe^{3+} através dos quatro átomos assinalados em **negrito**:

$^-$**O**$_2$C–CH$_2$–**N**(CH$_2$–**CO**$_2^-$)$_2$

Ânion nitrilotriacetato

Para construir o gráfico na Figura 19-15 deve-se considerar o efeito da diluição quando se adiciona o titulante. Cada ponto assinalado no gráfico representa a absorbância que deveria ser observada *se a solução não fosse diluída de seu volume original de 2,000 mL*.

$$\text{Absorbância corrigida} = \left(\frac{\text{volume total}}{\text{volume inicial}}\right)(\text{absorbância observada}) \qquad (19\text{-}9)$$

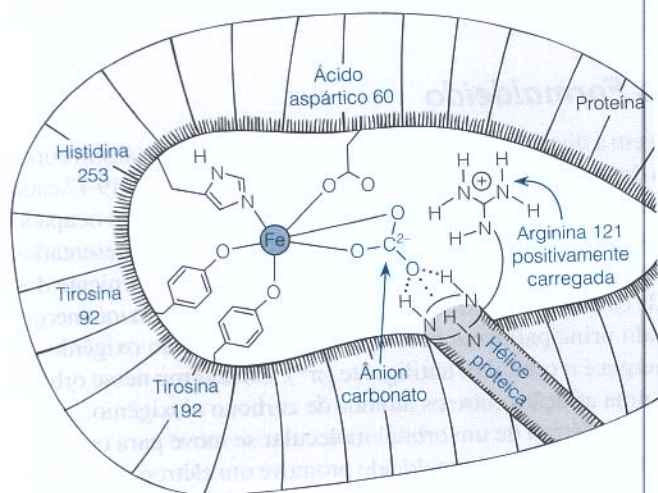



Figura 19-14 Cada um dos dois sítios de ligação do ferro na transferrina está localizado em uma fenda na proteína. O íon Fe^{3+} se liga a um átomo de nitrogênio do aminoácido histidina e a três átomos de oxigênio da tirosina e do ácido aspártico. O quinto e o sexto ligantes provêm de dois átomos de oxigênio de um ânion carbonato (CO_3^{2-}), que está ancorado por interação eletrostática com a carga positiva da arginina e pela ligação de hidrogênio com a hélice da proteína. Quando a transferrina é absorvida por uma célula ela é levada a um compartimento (Boxe 1-1) cujo pH é 5,5. Nessa condição, o H^+ reage com carbonato, produzindo HCO_3^- e H_2CO_3, liberando desse modo o Fe^{3+} da proteína. [Adaptado de E. N. Baker, B. F. Anderson, H. M. Baker, M. Haridas, G. E. Noris, S. V. Rumball e C. A. Smith, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1067.]

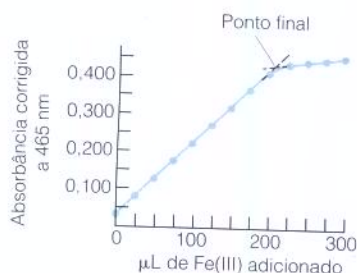



Figura 19-15 Titulação espectrofotométrica da apotransferrina com nitrilotriacetato férrico. A absorbância é corrigida para compensar a diluição. A absorbância inicial da solução antes da adição de ferro é devida a uma impureza colorida.

Exemplo **Correção de Absorbância Devido ao Efeito da Diluição**

A absorbância medida após a adição de 125 μL (= 0,125 mL) de nitrilotriacetato férrico a 2,000 mL de apotransferrina foi de 0,260. Calcule a absorbância correta que deve ser inserida na Figura 19-15.

SOLUÇÃO O volume total foi de 2,000 + 0,125 = 2,125 mL. Se o volume fosse 2,000 mL, a absorbância seria maior do que 0,260 por um fator de 2,125/2,000.

$$\text{absorbância corrigida} = \left(\frac{2{,}125\ \text{mL}}{2{,}000\ \text{mL}}\right)(0{,}260) = 0{,}276$$

A absorbância lançada no gráfico é 0,276.

Teste a Você Mesmo A absorbância depois da adição de 100 μL de nitrilotriacetato férrico foi de 0,210. Calcule a absorbância correta a ser traçada graficamente. (**Resposta:** 0,221)

Pergunte a Você Mesmo

19-C. 2,00 mL de uma solução de apotransferrina, titulados como visto na Figura 19-15, consumiram 163 μL de nitrilotriacetato férrico 1,43 mM para atingir o ponto final.

(a) Quantos mols de Fe^{3+} foram necessários para atingir o ponto final?

(b) Cada molécula de apotransferrina liga-se a dois íons Fe^{3+}. Determine a concentração de apotransferrina nos 2,00 mL de solução.

(c) Por que a inclinação da curva na Figura 19-15 muda bruscamente no ponto de equivalência?

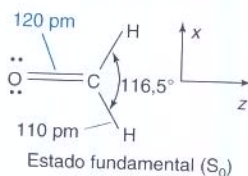
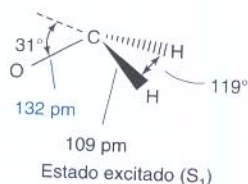



Figura 19-16 Geometria da molécula de formaldeído em seu estado fundamental (S_0) e no estado singleto excitado de menor energia (S_1).

19-4 O que Ocorre Quando uma Molécula Absorve Luz?

Quando uma molécula absorve um fóton ela é promovida para um *estado excitado* mais energético (Figura 18-3). Ao contrário, quando uma molécula emite um fóton sua energia diminui de uma quantidade igual à energia do fóton. A Figura 18-2 mostrou que as moléculas são promovidas a estados eletrônico, vibracional e rotacional excitados pela radiação em diferentes regiões do espectro eletromagnético.

Como exemplo, vamos considerar o formaldeído, cujo estado fundamental e um estado excitado são mostrados na Figura 19-16. No estado fundamental a molécula é plana com uma ligação dupla entre os átomos de carbono e oxigênio. A ligação dupla é formada por uma ligação sigma entre o carbono e o oxigênio e uma ligação pi proveniente dos orbitais atômicos $2p_y$ (fora do plano) do carbono e do oxigênio.

Estados Eletrônicos do Formaldeído

Nos orbitais *sigma* os elétrons estão localizados entre os átomos. Nos orbitais *pi* os elétrons estão concentrados em um ou no outro lado do plano da molécula de formaldeído.

Os **orbitais moleculares** descrevem a distribuição de elétrons em uma molécula, assim como os *orbitais atômicos* descrevem a distribuição dos elétrons em um átomo. Na Figura 19-17 cada um dos quatro orbitais de menor energia do formaldeído, representados de σ_1 a σ_4, é ocupado por um par de elétrons com spins opostos (número quântico de spin = $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$, representados por ↑ e ↓). Num estado de maior energia está o orbital pi ligante (π) ocupado, proveniente dos orbitais atômicos p_y dos átomos de carbono e de oxigênio. O orbital ocupado de maior energia é o orbital não ligante (n), formado principalmente pelo orbital atômico $2p_x$ do oxigênio. O orbital não ocupado de menor energia é o orbital pi antiligante (π^*). Um elétron nesse orbital produz uma repulsão, em vez de uma atração, entre os átomos de carbono e oxigênio.

Em uma **transição eletrônica** um elétron de um orbital molecular se move para outro orbital. A transição eletrônica de menor energia do formaldeído promove um elétron não ligante

CAPÍTULO **13**

Titulações com EDTA

O nome EDTA é uma abreviatura prática para o *ácido etilenodiaminotetracético*, um composto que pode ser utilizado para titular a maioria dos íons metálicos para formar complexos muitos estáveis na proporção de 1:1. Além de sua aplicação na química analítica, o EDTA desempenha um importante papel como forte agente complexante em diferentes processos industriais e em vários produtos de uso diário, como nos sabões, produtos de limpeza e em aditivos que evitam a oxidação de alimentos catalisada por metais. O EDTA também é importante para a química ambiental. Por exemplo, a maior parte do níquel e uma fração significativa do ferro, do chumbo, do cobre e do zinco descartados na Baía de São Francisco são complexos de EDTA que passam incólumes pelas estações de tratamento de rejeitos.

13-1 Complexos Metal-Quelato

Ácido de Lewis: receptor de par de elétrons

Base de Lewis: doador de par de elétrons

Um átomo ou grupo de átomos ligado a qualquer átomo do seu interesse é chamado de **ligante**. Um ligante com um par de elétrons para compartilhar pode se ligar a um íon metálico que aceite um par de elétrons. Os receptores de pares de elétrons são chamados de **ácidos de Lewis**, e os doadores de pares de elétrons são chamados de **bases de Lewis**. O íon cianeto é denominado **ligante monodentado** ("um dente"), pois se liga a um íon metálico através de apenas um átomo (o átomo de carbono). Um **ligante multidentado** se liga a um íon metálico através de mais de um átomo ligante. O EDTA na Figura 13.1 é *hexadentado*, ligando-se ao metal através de dois átomos de N e quatro átomos de O.

O ligante multidentado é também chamado de **ligante quelato**, ou simplesmente *quelato*. O termo "quelato" vem de grande garra, ou *chela* (do grego "*chēlē*"), dos crustáceos. O ligante quelante envolve um íon metálico da mesma maneira que um crustáceo pode pegar um objeto com suas garras. As proteínas formadoras de canais iônicos, descritas no início deste capítulo, comportam-se como ligantes quelantes para os íons que passam através dos canais.

CO_2^- CO_2^- CO_2^- CO_2^- N N

$EDTA^{4-} \equiv Y^{4-}$ $+ Mn^{2+} \underset{}{\overset{K_f}{\rightleftharpoons}}$

Mn O C N

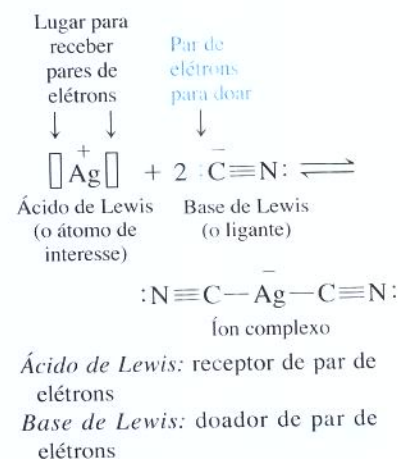
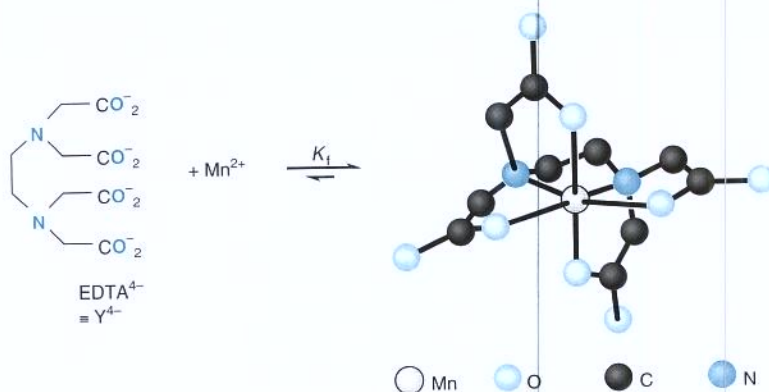
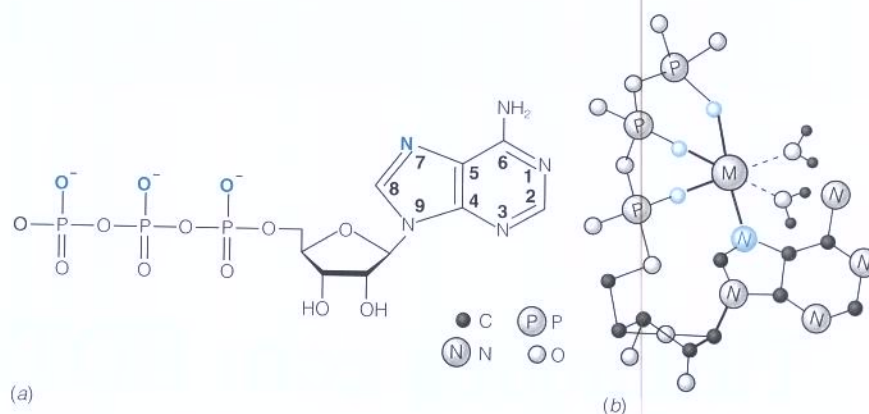



Figura 13-1 O EDTA forma complexos estáveis, na proporção de 1:1, com a maioria dos íons metálicos. A complexação se faz através dos quatro átomos de oxigênio e dos dois átomos de nitrogênio. A geometria hexacoordenada do Mn^{2+}-EDTA é encontrada no composto $KMnEDTA \cdot 2H_2O$. [De J. Stein, J. P. Fackler, Jr., G. J. McClune, J. A. Fee e L. T. Chan, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3511.]

Figura 13-2 (*a*) Estrutura do trifosfato de adenosina (ATP), com os átomos ligantes em negrito. (*b*) Possível estrutura de um complexo metal-ATP, com quatro ligações com o ATP e duas ligações com ligantes H_2O.

A maioria dos íons de metais de transição se liga a seis átomos ligantes. Um importante ligante *tetradentado* é o trifosfato de adenosina (sigla inglesa, ATP), que se liga a íons metálicos divalentes (como o Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+} e Ni^{2+}) através de quatro dos seus seis pontos de coordenação (Figura 13-2). As quinta e sexta posições são ocupadas por moléculas de água. A forma biologicamente ativa do ATP é, normalmente, um complexo de Mg^{2+}.

O ligante *octadentado* mostrado na Figura 13-3 tem sido avaliado como um agente anticancerígeno. Esse quelato liga-se firmemente ao metal através de quatro átomos de N e quatro átomos de O. O quelato é ligado covalentemente a um *anticorpo monoclonal*, que é uma proteína produzida por um tipo específico de célula em resposta a um agente estranho específico, chamado *antígeno*. Nesse caso, o anticorpo liga-se a um ponto específico característico da célula do tumor. O quelato carrega um radioisótopo de vida curta, tal como o $^{90}Y^{3+}$ ou o $^{177}Lu^{3+}$, que transfere doses letais de radiação ao tumor. O Boxe 13-1 descreve outra importante aplicação dos quelatos na medicina.

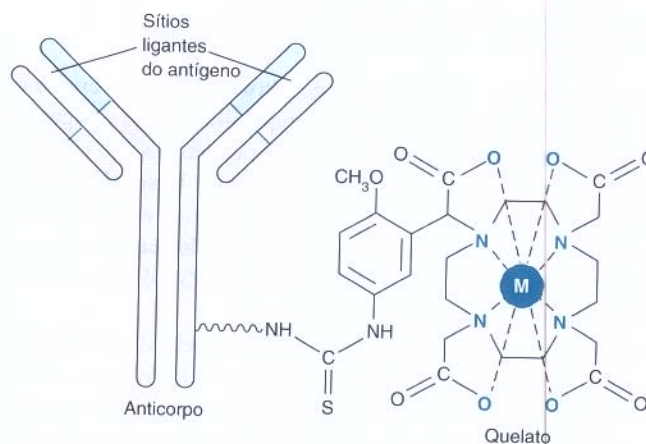
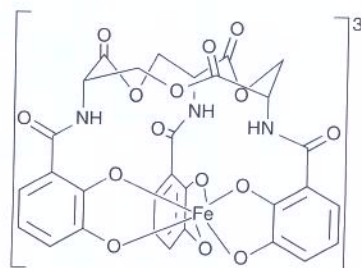



Figura 13-3 Quelato sintético, covalentemente ligado a um anticorpo, transporta um isótopo metálico (M) para transferir uma dose letal de radiação a células de tumor.

Os complexos metal-quelato são ubíquos em biologia. As bactérias *Escherichia coli* e *Salmonella enterica*, presentes em seu intestino, excretam um poderoso quelato de ferro chamado enterobactina (Figura 13-4) para capturar o ferro, que é essencial para o crescimento bacte-

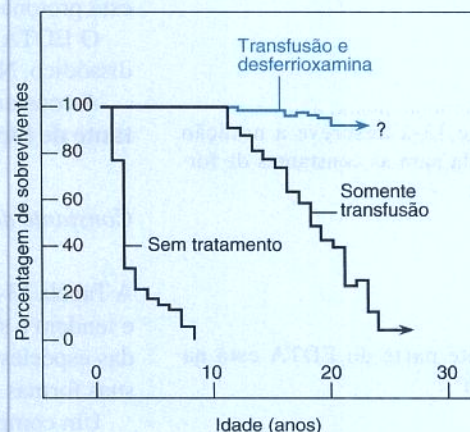
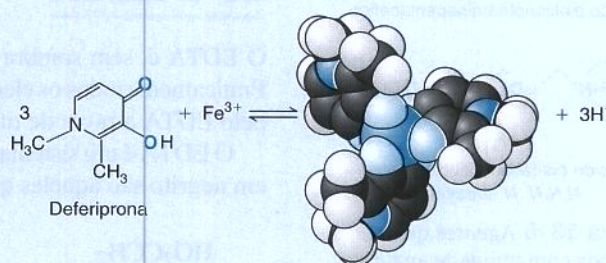
Figura 13-4 Complexo Fe(III)-enterobactina. Certas bactérias secretam enterobactina para capturar o ferro e trazê-lo para o interior da célula. A enterobactina é um dos muitos quelatos – denominados *sideróforos* – liberados por micróbios para capturar o ferro a ser utilizado pela célula.

Boxe 13-1 A Terapia de Quelação e a Talassemia

O oxigênio (O_2), no sistema circulatório humano, é ligado ao ferro da proteína hemoglobina, que consiste em dois pares de subunidades, designadas α e β. A β-talassemia aguda é uma doença genética na qual as subunidades β da hemoglobina não são sintetizadas em quantidades adequadas pelo organismo. Crianças acometidas por essa doença conseguem sobreviver somente por meio de transfusões frequentes de células sanguíneas vermelhas normais. Contudo, as crianças acumulam em seu organismo de 4 a 8 g de ferro por ano, provenientes da hemoglobina das células transfundidas. Nossos corpos não dispõem de um mecanismo para eliminar essas grandes quantidades de ferro, e muitos pacientes morrem em torno dos 20 anos de idade devido aos efeitos tóxicos dessa sobrecarga de ferro. Uma razão para o ferro ser tóxico é que ele catalisa a formação do radical hidroxila (HO•), um poderoso e destrutivo agente oxidante.

Para aumentar a excreção de ferro é utilizada uma terapia intensiva de quelação. O medicamento com maior sucesso é a *desferrioxamina B*, um poderoso quelante para o Fe^{3+}, produzido pelo microrganismo *Streptomyces pilosus*. A constante de formação para ligar o Fe^{3+} e formar o complexo de ferro, ferrioxamina B, é $10^{30,6}$. A ilustração mostra as estruturas dos complexos ferrioxamina e um gráfico dos resultados do tratamento. Utilizada conjuntamente com o ácido ascórbico (vitamina C, um agente redutor que reduz o Fe^{3+} à forma mais solúvel Fe^{2+}), a desferrioxamina consegue retirar vários gramas de ferro por ano de um paciente em estado de sobrecarga. O complexo ferrioxamina é eliminado na urina.

A desferrioxamina reduz a incidência de doenças de coração e de fígado em pacientes com talassemia e mantém aproximadamente o balanço de ferro. Nos pacientes para os quais a desferrioxamina controla efetivamente a sobrecarga de ferro há uma proporção de 91% de pacientes que conseguem sobreviver sem complicações cardíacas após 15 anos de terapia de quelação. Um dos efeitos negativos da desferrioxamina é que em altas doses pode causar distúrbios de crescimento em crianças.

A desferrioxamina é um medicamento caro e deve ser administrado continuamente através de injeções. Vários quelantes de ferro potentes foram testados na tentativa de se encontrar um composto ativo que pudesse ser administrado por via oral, mas somente a deferiprona é atualmente usada por via oral. Em longo prazo, os transplantes de medula óssea ou a terapia genética podem curar essa doença.

3 Deferiprona $+ Fe^{3+} \rightleftharpoons$ … $+ 3H^+$

As estruturas mostram o complexo de ferro ferrioxamina B e a estrutura cristalina de seu composto relacionado, a ferrioxamina E, no qual o quelato apresenta uma estrutura cíclica. O gráfico mostra o sucesso de transfusões e de transfusões com terapia de quelação. [Estruturas cristalinas cedidas por M. Neu, Los Alamos National Laboratory, baseadas em D. Van der Helm e M. Poling, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 82. Gráfico a partir de P. S. Dobbin e R. C. Hider, *Chem. Brit.* **1990**, *26*, 565.]

EDTA
Ácido etilenodiaminotetracético
(também chamado ácido etilenodinitrilotetracético)

DCTA
Ácido *trans*-1,2-diaminocicloexanotetracético

DTPA
Ácido dietilenotriaminopentacético

EGTA
Ácido *bis*-(aminoetil)glicoléter-*N,N,N',N'*-tetracético

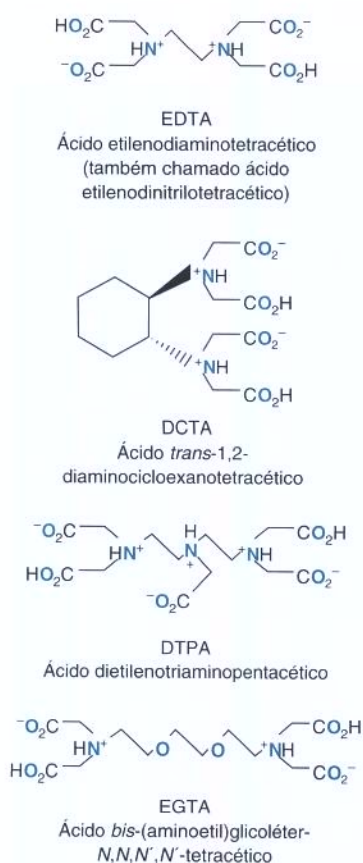



Figura 13-5 Agentes quelantes sintéticos com utilidade analítica que formam complexos estáveis na proporção 1:1 com a maioria dos metais.

riano.[1] Os quelatos excretados por micróbios para coletar ferro são chamados de sideróforos. O complexo ferro-enterobactina é reconhecido em sítios específicos da superfície celular da bactéria, transportado para seu interior e o ferro é liberado pela desmontagem enzimática do quelato. Para combater a infecção bacteriana seu sistema imune produz uma proteína, chamada siderocalina, para capturar e desativar a enterobactina.[2]

Os ácidos aminocarboxílicos da Figura 13-5 são agentes quelantes sintéticos cujos átomos de nitrogênio e os átomos de oxigênio da carboxila podem perder prótons e se ligar aos íons metálicos. As moléculas na Figura 13-5 formam complexos 1:1 estáveis com praticamente todos os íons metálicos, exceto com íons monovalentes, como o Li^+, o Na^+ e o K^+. *A razão estequiométrica nos complexos é sempre 1:1 e independe da carga no íon*. Uma **titulação complexométrica** é uma titulação que se fundamenta na formação de complexos.

Pergunte a Você Mesmo

13-A. Qual é a diferença entre um ligante monodentado e um multidentado? O ligante quelato é monodentado ou multidentado?

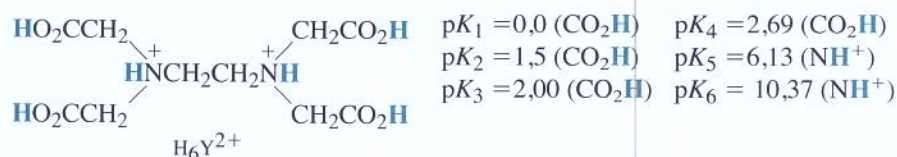
13-2 EDTA

O EDTA é, sem sombra de dúvida, o agente quelante mais utilizado em química analítica. Praticamente todos os elementos da tabela periódica podem ser determinados quantitativamente pelo EDTA através de titulação direta ou por uma sequência de reações indiretas.

O EDTA é um sistema hexaprótico, simbolizado por H_6Y^{2+}. Os átomos de hidrogênio ácidos em negrito são aqueles que se dissociam para a formação de complexos metálicos.

$(HO_2CCH_2)_2\overset{+}{N}HCH_2CH_2\overset{+}{N}H(CH_2CO_2H)_2$ — H_6Y^{2+}

$pK_1 = 0{,}0\ (CO_2\mathbf{H})$	$pK_4 = 2{,}69\ (CO_2\mathbf{H})$
$pK_2 = 1{,}5\ (CO_2\mathbf{H})$	$pK_5 = 6{,}13\ (N\mathbf{H}^+)$
$pK_3 = 2{,}00\ (CO_2\mathbf{H})$	$pK_6 = 10{,}37\ (N\mathbf{H}^+)$

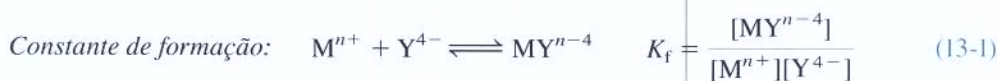
Um mol de EDTA reage com *um* mol de íon metálico.

Os primeiros quatro valores de pK correspondem aos prótons da carboxila, e os dois últimos correspondem aos prótons dos grupos amônio. Abaixo do pH 10,24 grande parte do EDTA está protonada e não se encontra na forma Y^{4-} que se liga aos íons metálicos (Figura 13-1).

O EDTA neutro é tetraprótico, com a fórmula H_4Y. O reagente de uso genérico é o sal dissódico, $Na_2H_2Y{\cdot}2H_2O$, que alcança a composição de diidrato sob o aquecimento a 80°C.

O Boxe 13-2 descreve a notação utilizada para as constantes de formação.

A constante de equilíbrio para a reação de um metal com um ligante é chamada de **constante de formação**, K_f, ou *constante de estabilidade*:

Constante de formação:
$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4} \qquad K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \tag{13-1}$$

Somente parte do EDTA está na forma Y^{4-}.

A Tabela 13-1 mostra que as constantes de formação para os complexos do EDTA são grandes e tendem a ser maiores para os íons mais positivos. Observe que K_f é definido para a reação das espécies Y^{4-} com o íon metálico. Em pH baixo grande parte do EDTA está em uma de suas formas protonadas, e não na forma Y^{4-}.

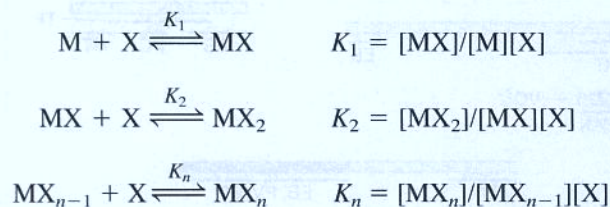
Um complexo metal-EDTA se torna instável em pH baixo porque o íon H^+ compete com o íon metálico pelo EDTA. Em pH muito alto o complexo de EDTA é instável porque o íon OH^- compete com o EDTA pelo íon metálico e pode precipitar o hidróxido metálico ou formar complexos de hidróxido não reativos. A Figura 13-6 mostra o intervalo de pH no qual alguns íons metálicos comuns podem ser titulados. O íon Pb^{2+}, por exemplo, reage "quantitativamente" com o EDTA entre o pH 3 e o pH 12. Entre os pH 9 e 12 é necessário utilizar um **agente complexante auxiliar**, que forma um complexo fraco com o Pb^{2+} e o mantém em solução (Prancha 7, no encarte em cores). O agente complexante auxiliar é deslocado pelo EDTA durante a titulação. Os agentes complexantes auxiliares, tais como amônia, tartarato,

Boxe 13-2 Notação para Constantes de Formação

As *constantes de formação* são constantes de equilíbrio para a formação do complexo. As **constantes de formação em etapas**, designadas K_i, são definidas como se segue:

$$M + X \overset{K_1}{\rightleftharpoons} MX \qquad K_1 = [MX]/[M][X]$$

$$MX + X \overset{K_2}{\rightleftharpoons} MX_2 \qquad K_2 = [MX_2]/[MX][X]$$

$$MX_{n-1} + X \overset{K_n}{\rightleftharpoons} MX_n \qquad K_n = [MX_n]/[MX_{n-1}][X]$$

onde M é um íon metálico e X é um ligante. As **constantes de formação globais**, ou **cumulativas**, são denominadas β_i:

$$M + 2X \overset{\beta_2}{\rightleftharpoons} MX_2 \qquad \beta_2 = [MX_2]/[M][X]^2$$

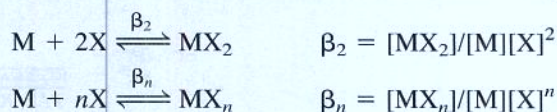
$$M + nX \overset{\beta_n}{\rightleftharpoons} MX_n \qquad \beta_n = [MX_n]/[M][X]^n$$

Uma relação útil é dada por $\beta_n = K_1K_2 \ldots K_n$. No início do Capítulo 12 encontramos as constantes de formação cumulativas para os complexos de chumbo-iodeto utilizadas para calcular a composição de uma solução saturada de PbI_2.

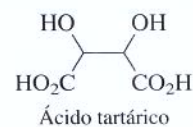
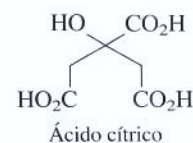
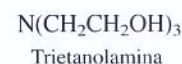
Tabela 13-1 Constantes de formação para complexos metal-EDTA

Íon	log K_f	Íon	log K_f	Íon	log K_f	Íon	log K_f
Li^+	2,95	V^{2+}	12,7[a]	Fe^{3+}	25,1	Sn^{2+}	18,3[b]
Na^+	1,86	Cr^{2+}	13,6[a]	Co^{3+}	41,4	Pb^{2+}	18,0
K^+	0,8	Mn^{2+}	13,89	Zr^{4+}	29,3	Al^{3+}	16,4
Be^{2+}	9,7	Fe^{2+}	14,30	VO^{2+}	18,7	Ga^{3+}	21,7
Mg^{2+}	8,79	Co^{2+}	16,45	VO_2^+	15,5	In^{3+}	24,9
Ca^{2+}	10,65	Ni^{2+}	18,4	Ag^+	7,20	Tl^{3+}	35,3
Sr^{2+}	8,72	Cu^{2+}	18,78	Tl^+	6,41	Bi^{3+}	27,8[a]
Ba^{2+}	7,88	Ti^{3+}	21,3	Pd^{2+}	25,6[a]	Ce^{3+}	15,93
Ra^{2+}	7,4	V^{3+}	25,9[a]	Zn^{2+}	16,5	Gd^{3+}	17,35
Sc^{3+}	23,1[a]	Cr^{3+}	23,4[a]	Cd^{2+}	16,5	Th^{4+}	23,2
Y^{3+}	18,08	Mn^{3+}	25,2	Hg^{2+}	21,5	U^{4+}	25,7
La^{3+}	15,36						

Nota: a constante de formação é a constante de equilíbrio para a reação $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4}$. Os valores na tabela são válidos a 25°C e para uma força iônica de 0,1 M, a menos que algo seja dito em contrário.
a. 20°C, força iônica = 0,1 M.
b. 20°C, força iônica = 1 M.
FONTE: A. E. Martell, R. M. Smith e R. J. Motekaitis, *NIST Critical Selected Stability Constants of Metal Complexes*, NIST Standard Reference Database 46, Gaithersburg, MD, 2001.

citrato ou trietanolamina, evitam que os íons metálicos precipitem na ausência do EDTA. A titulação do Pb^{2+} é realizada em pH 10 e na presença de tartarato, que complexa o íon metálico e não permite que o $Pb(OH)_2$ precipite.

O complexo chumbo-tartarato deve ser menos estável do que o complexo chumbo-EDTA, ou a titulação não seria possível.

A Figura 13-6 mostra os intervalos de pH nos quais vários *indicadores para íons metálicos* (discutidos na próxima seção) são úteis para encontrar o ponto final. Este gráfico também fornece uma estratégia para titulações seletivas de um íon na presença de outro. Por exemplo, uma solução contendo Fe^{3+} e Ca^{2+} pode ser titulada com EDTA em pH 4. Neste pH o íon Fe^{3+} é titulado sem interferência do íon Ca^{2+}.

Pergunte a Você Mesmo

13-B. **(a)** Escreva a reação na qual a constante de equilíbrio é a constante de formação para a formação do complexo de EDTA e escreva a forma algébrica do K_f.
(b) Por que a formação do complexo de EDTA é menos completa em pH baixo?
(c) Qual é o propósito de um agente complexante auxiliar?

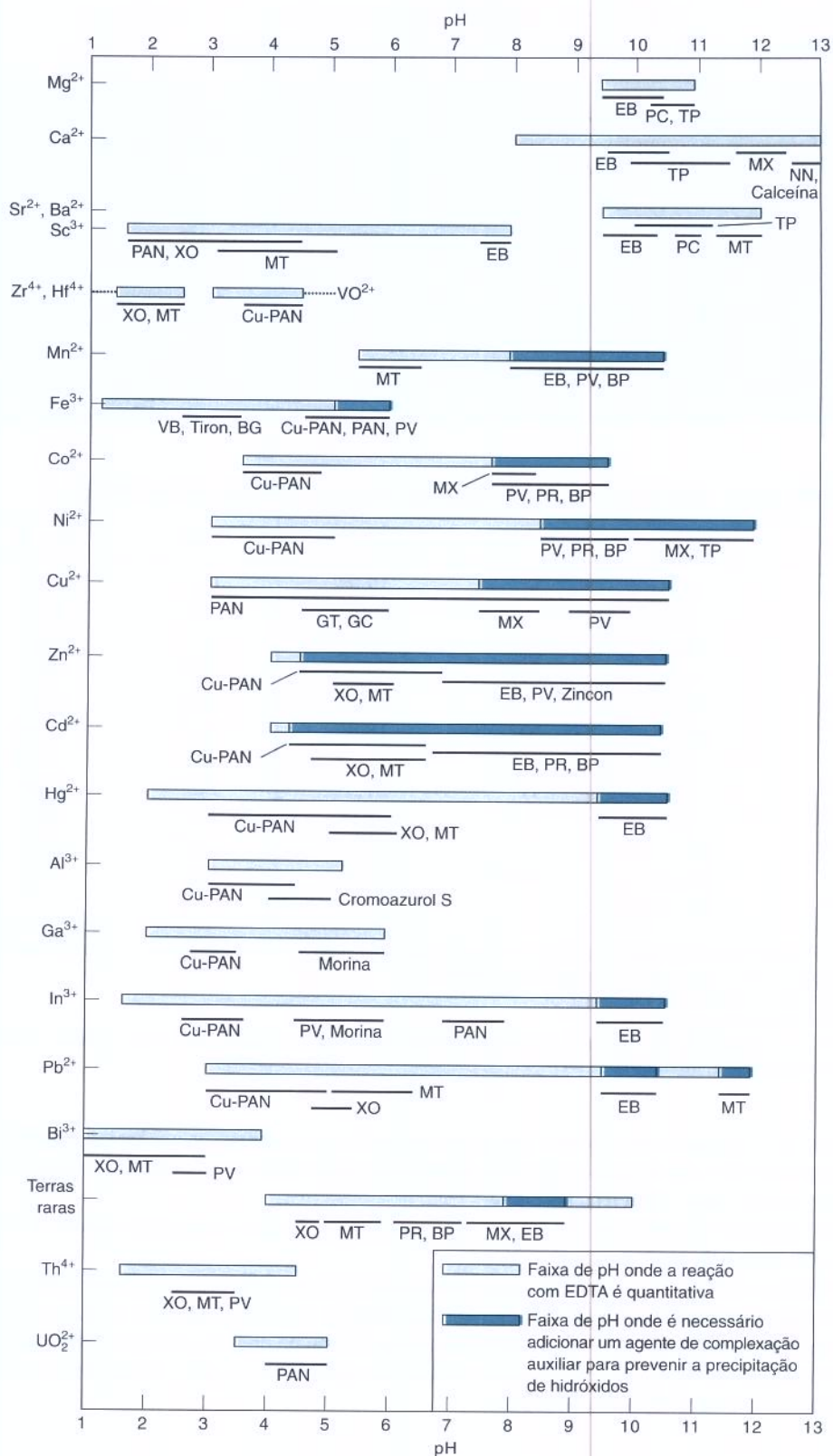
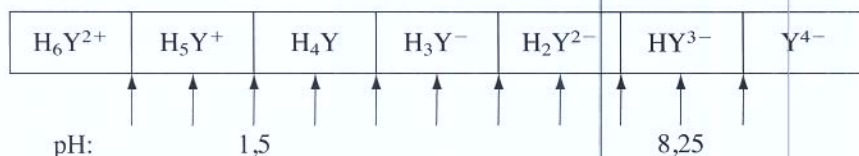



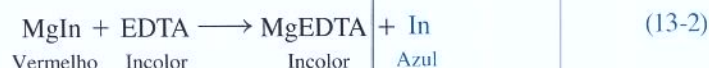
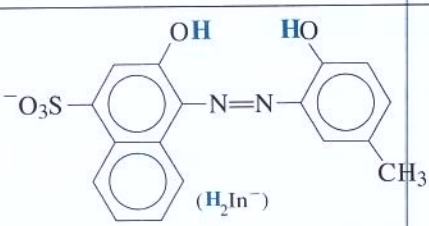
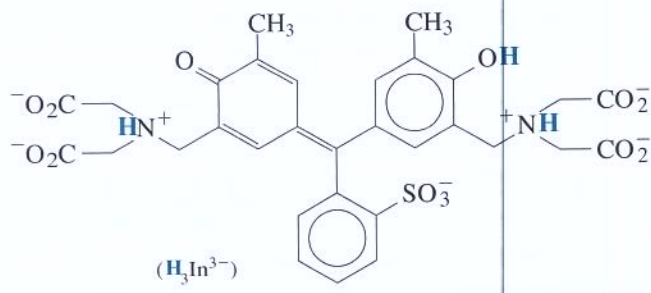
Figura 13-6 Guia para a titulação de íons metálicos comuns com EDTA. No gráfico, as regiões claras mostram em que faixa de pH a reação com EDTA é quantitativa. As regiões escuras indicam a faixa de pH onde é necessário adicionar um agente de complexação auxiliar, como a amônia, para evitar que o íon metálico precipite. [Adaptado de K. Ueno, *J. Chem. Ed.* **1965**, *42*, 432.]

Abreviaturas para os indicadores:
BG, Leucobase verde de Bindschedler
BP, Vermelho de bromopirogalol
Cu-PAN, PAN mais Cu-EDTA
EB, Negro de eriocromo T
GC, Vermelho de glicinocresol
GT, Azul de glicinotimol
MT, Azul de metiltimol
MX, Murexida
NM, Corante de Patton & Reeder
PAN, Piridilazonaftol
PC, Complexona da *o*-cresolftaleína
PR, Vermelho de pirogalol
PV, Violeta de pirocatecol
TP, Complexona da timolftaleína
VB, Base da variamina azul B
XO, Alaranjado de xilenol

(d) O diagrama a seguir é análogo àqueles da Seção 11-3 para os ácidos polipróticos. Ele mostra o pH no qual cada espécie do EDTA é predominante. Preencha o pH em cada seta. Explique a significância do pH nas fronteiras entre regiões e ao centro de cada região.

13-3 Indicadores para Íons Metálicos

Um **indicador para íons metálicos** é um composto cuja cor muda quando se liga a um íon metálico. Dois indicadores comuns são mostrados na Tabela 13-2. *Para que um indicador funcione de maneira eficaz ele deve se ligar ao metal mais fracamente que o EDTA.*

Uma análise típica é ilustrada pela titulação do Mg^{2+} com o EDTA, utilizando Calmagita como indicador:

$$\underset{\text{Vermelho}}{\text{MgIn}} + \underset{\text{Incolor}}{\text{EDTA}} \longrightarrow \underset{\text{Incolor}}{\text{MgEDTA}} + \underset{\text{Azul}}{\text{In}} \qquad (13\text{-}2)$$

Um indicador deve liberar o íon metálico para o EDTA.

No início do experimento uma pequena quantidade de indicador (In) é adicionada à solução incolor de Mg^{2+} para formar um complexo vermelho. Quando o EDTA é adicionado ele reage primeiro com o Mg^{2+} livre, incolor. Quando todo o Mg^{2+} livre é consumido o último EDTA adicionado antes do ponto de equivalência desloca o indicador do complexo vermelho, MgIn. A mudança do vermelho do MgIn para o azul do In não ligado sinaliza o ponto final da titulação (Demonstração 13-1).

A maioria dos indicadores de íons metálicos é também um indicador ácido-base. Como a cor do indicador livre é dependente do pH, a maioria dos indicadores pode ser usada apenas em certas faixas definidas de pH. Por exemplo, o alaranjado de xilenol da Tabela 13-2 varia do amarelo ao vermelho quando se liga a um íon metálico em pH 5,5. Essa é uma variação

Tabela 13-2 Alguns indicadores para íons metálicos

Nome	Estrutura	pK_a	Fórmula e cor do indicador livre	Cor do íon metálico complexo
Calmagita	(H_2In^-)	$pK_2 = 8{,}1$ $pK_3 = 12{,}4$	H_2In^- Vermelho HIn^{2-} Azul In^{3-} Laranja	Vermelho-Vinho
Alaranjado de xilenol	(H_3In^{3-})	$pK_2 = 2{,}32$ $pK_3 = 2{,}85$ $pK_4 = 6{,}70$ $pK_5 = 10{,}47$ $pK_6 = 12{,}23$	H_5In^- Amarelo H_4In^{2-} Amarelo H_3In^{3-} Amarelo H_2In^{4-} Vermelho-Violeta HIn^{5-} Violeta In^{6-} Violeta	

Demonstração 13-1 Mudanças de Cor em Indicadores para Íons Metálicos

Essa demonstração exemplifica a mudança de cor associada à Reação 13-2 e mostra como um segundo corante pode ser adicionado para produzir uma mudança de cor mais facilmente detectável.

Soluções estoque:

Calmagita: dissolva 0,05 g do indicador em 100 mL de água. Alternativamente, dissolva 0,1 g de negro de eriocromo T em 7,5 mL de trietanolamina mais 2,5 mL de etanol absoluto. As mudanças de coloração são as mesmas para ambos os indicadores.

Vermelho de metila: dissolva 0,02 g em 60 mL de etanol; então, adicione 40 mL de água.

Espectro visível de Mg^{2+}-Calmagita e Calmagita livre em tampão de amônia a pH 10. [A partir de C. E. Dahm, J. W. Hall e B. E. Mattioni, *J. Chem. Ed.* **2004**, *81*,1787.]

Tampão: adicione 142 mL de uma solução aquosa concentrada de amônia (14,5 M) a 17,5 g de cloreto de amônio e dilua com água a 250 mL.

$MgCl_2$: 0,05 M

EDTA: $Na_2H_2EDTA \cdot 2H_2O$ 0,05 M

Prepare uma solução contendo 25 mL da solução de $MgCl_2$, 5 mL de tampão e 300 mL de água. Adicione 6 gotas do indicador e titule com a solução de EDTA. Observe a mudança de cor da solução de vermelho-vinho para um azul pálido no ponto final da titulação (Prancha 8*a*, no encarte em cores). A variação espectroscópica que acompanha a mudança de cor é mostrada na figura.

Para algumas pessoas a mudança de coloração do indicador não é tão fácil de ser visualizada. A adição de 3 mL de vermelho de metila (ou outro corante amarelo) produz uma coloração alaranjada antes do ponto final e uma coloração verde após esse ponto. Essa sequência de cores é mostrada na Prancha 8*b*, do encarte em cores.

de cor fácil de observar. Em pH 7,5 a mudança de cor é do violeta para o vermelho, e é mais difícil de ser visualizada.

Para que um indicador possa ser utilizado em uma titulação com o EDTA ele deverá ser capaz de liberar o seu íon metálico para ser complexado pelo EDTA. Se um metal não se dissocia livremente de um indicador dizemos que o metal **bloqueia** o indicador. A Calmagita é bloqueada pelos íons Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} e Al^{3+}. Ela não pode ser utilizada para a titulação direta de nenhum desses metais. Nesse caso, deve ser utilizada titulação de retorno. Por exemplo, um excesso de padrão de EDTA pode ser adicionado a uma amostra contendo Cu^{2+}. Adiciona-se, então, o indicador e o excesso de EDTA é titulado com uma solução de Mg^{2+}.

Questão Qual será a mudança de cor quando fazemos uma titulação de retorno?

Pergunte a Você Mesmo

13-C. **(a)** Explique por que a mudança do vermelho para o azul na Reação 13-2 ocorre subitamente no ponto de equivalência, em vez de ser uma mudança gradual ao longo da titulação. **(b)** O EDTA tamponado a pH 5 foi titulado com solução-padrão de Pb^{2+}, utilizando como indicador o alaranjado de xilenol (Tabela 13-2).

(i) Qual é a espécie principal do indicador no pH 5?

(ii) Que cor foi observada antes do ponto de equivalência?

(iii) Que cor foi observada após o ponto de equivalência?

(iv) Qual seria a mudança de coloração se a titulação fosse conduzida em pH 8 em vez de pH 5?

13-4 Técnicas de Titulação com EDTA

O EDTA pode ser utilizado direta ou indiretamente para analisar a maioria dos elementos da tabela periódica. Nesta seção discutiremos muitas técnicas importantes.

Titulação Direta

Em uma **titulação direta**, o analito é titulado com uma solução-padrão de EDTA. O analito é tamponado em um pH apropriado, no qual a reação com o EDTA é essencialmente completa e o indicador livre possui uma cor distintamente diferente da do complexo metal-indicador. Um agente de complexação auxiliar pode ser empregado para evitar que o íon metálico precipite na ausência de EDTA.

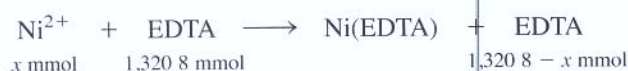
Titulação de Retorno

Em uma **titulação de retorno** um excesso conhecido de uma solução de EDTA é adicionado ao analito. O excesso de EDTA é então titulado com uma solução-padrão de um íon metálico. Uma titulação de retorno é necessária se o analito precipita na ausência do EDTA, se ele reage muito lentamente com o EDTA ou se bloqueia o indicador. O íon metálico usado na titulação de retorno não deve deslocar o complexo formado pelo íon metálico que está sendo analisado com EDTA.

Exemplo **Uma Titulação de Retorno**

O Ni^{2+} pode ser analisado por uma titulação de retorno usando-se uma solução-padrão de Zn^{2+}, em pH 5,5, com o indicador alaranjado de xilenol. Uma solução contendo 25,00 mL de uma solução de Ni^{2+} em HCl diluído é tratada com 25,00 ml de uma solução de Na_2EDTA 0,052 83 M. A solução é neutralizada com NaOH, e o pH é ajustado para 5,5 com o tampão de acetato. A solução torna-se amarela quando algumas gotas do indicador são adicionadas. A titulação com uma solução de Zn^{2+} 0,022 99 M consumiu 17,61 mL de Zn^{2+} para atingir a cor vermelha no ponto final. Qual é a molaridade do Ni^{2+} na solução desconhecida?

SOLUÇÃO A solução desconhecida foi tratada com 25,00 mL de uma solução de EDTA 0,052 83 M, que contém (25,00 mL)(0,052 83 M) = 1,320 8 mmol de EDTA.

$$\underset{x \text{ mmol}}{Ni^{2+}} + \underset{1{,}320\,8 \text{ mmol}}{EDTA} \longrightarrow Ni(EDTA) + \underset{1{,}320\,8 - x \text{ mmol}}{EDTA}$$

A titulação de retorno requer (17,61 mL)(0,022 99 M) = 0,404 9 mmol de Zn^{2+}.

$$\underset{0{,}404\,9 \text{ mmol}}{Zn^{2+}} + \underset{1{,}320\,8 - x \text{ mmol}}{EDTA} \longrightarrow \underset{0{,}404\,9 \text{ mmol}}{Zn(EDTA)}$$

O número de mols Zn^{2+} consumido na segunda reação precisa ser igual ao número de mols do excesso de EDTA da primeira reação:

$$0{,}404\,9 \text{ mmol } Zn^{2+} = 1{,}320\,8 \text{ mmol EDTA} - x \text{ mmol } Ni^{2+}$$
$$x = 0{,}915\,9 \text{ mmol } Ni^{2+}$$

A concentração de Ni^{2+} é 0,915 9 mmol/25,00 mL = 0,036 64 M.

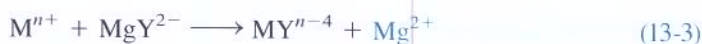
Teste a Você Mesmo Suponha que uma solução de EDTA 0,040 00 M foi utilizada e a titulação de retorno consumiu 15,00 mL de solução de Zn^{2+}. Encontre a concentração do Ni^{2+}. (**Resposta:** 0,026 21 M)

Uma titulação de retorno com EDTA evita a precipitação do analito. Por exemplo, o Al^{3+} precipita como $Al(OH)_3$ em pH 7 na ausência de EDTA. Uma solução ácida de Al^{3+} pode ser tratada com um excesso de EDTA, ajustado o pH para 7 com acetato de sódio e aquecida à ebulição para garantir a complexação completa do íon. A solução do complexo Al^{3+}-EDTA é estável em pH 7. A solução é então resfriada, adiciona-se o indicador Calmagita e faz-se a titulação de retorno com uma solução-padrão de Zn^{2+}.

Titulação de Deslocamento

Para alguns íons metálicos não há um indicador satisfatório, mas uma **titulação de deslocamento** é possível. Neste procedimento o analito é usualmente tratado com um excesso de $Mg(EDTA)^{2-}$ para deslocar o Mg^{2+}, que é posteriormente titulado com uma solução-padrão de EDTA.

Desafio Calcule a constante de equilíbrio para a Reação 13-3 se $M^{n+} = Hg^{2+}$. Por que $Mg(EDTA)^{2-}$ é utilizado para uma titulação por deslocamento?

$$M^{n+} + MgY^{2-} \longrightarrow MY^{n-4} + Mg^{2+} \quad (13\text{-}3)$$

O Hg^{2+} é determinado dessa maneira. A constante de formação do $Hg(EDTA)^{2-}$ tem que ser maior do que a constante de formação do $Mg(EDTA)^{2-}$, ou então o deslocamento do Mg^{2+} não ocorreria.

Não existe indicador satisfatório para o íon Ag^+. Entretanto, o Ag^+ irá deslocar Ni^{2+} do íon complexo tetracianoniquelato(II):

$$2Ag^+ + Ni(CN)_4^{2-} \longrightarrow 2Ag(CN)_2^- + Ni^{2+}$$

O Ni^{2+} liberado pode ser então titulado com EDTA para determinar a concentração do íon Ag^+ adicionado à amostra.

Titulação Indireta

Os ânions que precipitam certos íons metálicos podem ser analisados por EDTA através de **titulação indireta**. Por exemplo, o sulfato pode ser analisado pela precipitação com excesso de Ba^{2+} em pH = 1. O $BaSO_4(s)$ é filtrado, lavado e então fervido com um excesso de EDTA em pH 10 para solubilizar o Ba^{2+} como $Ba(EDTA)^{2-}$. O excesso de EDTA é titulado por retorno com uma solução-padrão de Mg^{2+}.

Uma forma alternativa é a de precipitarmos um ânion, com um excesso de íon metálico. O precipitado formado é filtrado, lavado e o excesso de íon metálico presente no filtrado é titulado com EDTA. Os ânions CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, S^{2-} e SO_4^{2-} podem ser determinados dessa maneira.

Mascaramento

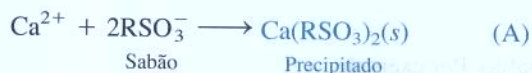
O mascaramento é usado para evitar que a presença de uma espécie interfira na análise de uma outra espécie. O Boxe 13-3 descreve uma importante aplicação de mascaramento.

Um **agente de mascaramento** é um reagente que protege algum componente do analito da reação com o EDTA. Por exemplo, o Mg^{2+}, em uma mistura de Mg^{2+} e Al^{3+}, pode ser titulado mascarando-se primeiramente o Al^{3+} com F^- para produzir AlF_6^{3-}, que não reage com o EDTA. Somente o Mg^{2+} reage com o EDTA.

Boxe 13-3 A Dureza da Água

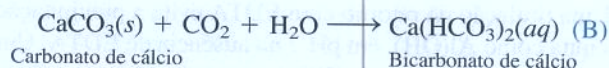
A *dureza* é a concentração total de íons alcalino-terrosos na água. As concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} são usualmente muito maiores do que dos outros íons do Grupo 2, então, a dureza pode ser equacionada como $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$. A dureza é normalmente expressa como o equivalente do número de miligramas de $CaCO_3$ por litro. Assim, se $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$ = 1 mM, dizemos que a dureza é 100 mg $CaCO_3$ por litro, pois 100 mg de $CaCO_3$ = 1 mmol de $CaCO_3$. Uma água cuja dureza é menor que 60 mg $CaCO_3$ por litro é considerada "mole".

A água dura reage com o sabão para formar coágulos insolúveis:

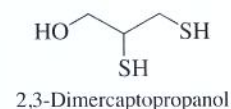
$$\underset{\text{Sabão}}{Ca^{2+} + 2RSO_3^-} \longrightarrow \underset{\text{Precipitado}}{Ca(RSO_3)_2(s)} \quad (A)$$

Quando a água é dura temos que usar sabão suficiente para consumir todo o Ca^{2+} e Mg^{2+} antes que o sabão seja útil para a limpeza. A água dura não é insalubre. A dureza é benéfica nas águas de irrigação, porque os íons alcalinos terrosos tendem a *flocular* (causar a agregação) *partículas coloidais* no solo e, dessa forma, aumentar a permeabilidade do solo à água. Os coloides são partículas insolúveis cujo diâmetro varia de 1 a 500 nm de diâmetro (veja a Demonstração 7-1). Essas pequenas partículas tendem a ligar os caminhos por onde a água pode ser drenada através do solo.

Para medir a dureza a água é tratada com ácido ascórbico para reduzir o Fe^{3+} presente a Fe^{2+} e com cianeto para mascarar o Fe^{2+}, o Cu^+ e vários outros íons metálicos presentes em pequenas quantidades. A titulação com EDTA em pH 10, utilizando-se tampão de amônia, permite determinar a concentração total de $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$ presentes na água. A concentração de $[Ca^{2+}]$ pode ser determinada separadamente se a titulação for feita em pH 13, sem a presença de tampão amoniacal. Nesse pH o $Mg(OH)_2$ precipita e se torna inacessível ao EDTA.

Os carbonatos insolúveis são convertidos em bicarbonatos solúveis pelo excesso de dióxido de carbono:

$$\underset{\text{Carbonato de cálcio}}{CaCO_3(s)} + CO_2 + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Bicarbonato de cálcio}}{Ca(HCO_3)_2(aq)} \quad (B)$$

O aquecimento reverte a Reação B para formar uma crosta sólida de $CaCO_3$, que bloqueia as tubulações de caldeiras. A fração de dureza causada pelo $Ca(HCO_3)_2(aq)$ é chamada de *dureza temporária*, pois essa presença de cálcio é eliminada por aquecimento (precipitando na forma de $CaCO_3$). A dureza resultante de outros sais (principalmente $CaSO_4$ dissolvido) é chamada de *dureza permanente*, pois não é removida por aquecimento.

O cianeto é um agente de mascaramento que forma complexos com os íons Cd^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Cu^{+}, Ag^{+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Fe^{2+} e Fe^{3+}, mas não com os íons Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+} ou Pb^{2+}. Quando se adiciona CN^{-} a uma solução contendo Cd^{2+} e Pb^{2+} apenas o Pb^{2+} reage com o EDTA. (**CUIDADO:** o cianeto libera o gás tóxico HCN abaixo do pH 11. As soluções de cianeto devem ser sempre fortemente básicas e devem ser manipuladas dentro de uma capela.) O fluoreto mascara Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+} e Be^{2+}. (**CUIDADO:** o HF, formado pelo íon F^{-} em soluções ácidas, é extremamente perigoso e nunca deve entrar em contato com a pele ou com os olhos. O HF pode não provocar dores imediatas, mas as áreas contaminadas devem ser imediatamente lavadas com água corrente por 5 minutos e, então, tratadas com gel de gluconato de cálcio 2,5% m/m, que deve estar disponível no laboratório *antes* de qualquer acidente. O pessoal de primeiros socorros deve usar luvas de borracha para sua própria proteção. Os danos causados pela exposição ao HF podem continuar por diversos dias após a exposição. A exposição de 2% de seu corpo ao ácido fluorídrico concentrado pode matá-lo.[3]) A trietanolamina mascara Al^{3+}, Fe^{3+} e Mn^{2+}, e o 2,3-dimercaptopropanol mascara Bi^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} e Pb^{2+}.

2,3-Dimercaptopropanol

Pergunte a Você Mesmo

13-D. (a) Uma amostra de 50,0 mL contendo Ni^{2+} foi tratada com 25,0 mL de solução de EDTA 0,050 0 M para complexar todo o Ni^{2+} e deixar um excesso de EDTA em solução. Quantos milimols de EDTA estão contidos em 25,00 mL de solução de EDTA 0,050 0 M?
(b) O excesso de EDTA em **(a)** foi então titulado em retorno, consumindo 5,00 mL de solução de Zn^{2+} 0,050 0 M. Quantos milimols de Zn^{2+} estão presentes em 5,00 mL de solução de Zn^{2+} 0,050 0 M?
(c) A quantidade de milimols de Ni^{2+} na amostra é a diferença entre o EDTA adicionado em **(a)** e o Zn^{2+} adicionado em **(b)**. Encontre o número de milimols de Ni^{2+} e a concentração de Ni^{2+} na amostra.

13-5 O Equilíbrio Metal-EDTA Dependente do pH

Esse é o ponto neste capítulo onde aqueles que querem dispensar mais tempo em métodos instrumentais de análise podem querer ir para o próximo capítulo. Consideraremos agora os cálculos de equilíbrio necessários para compreender a forma da curva de titulação com o EDTA.

Composição Fracionária das Soluções de EDTA

A fração do EDTA em cada uma das suas formas protonadas está grafada na Figura 13-7. A fração, α, é definida aqui como foi na Seção 12-5 para qualquer ácido fraco. Por exemplo, $\alpha_{Y^{4-}}$ é

Fração de EDTA na forma Y^{4-}:

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[H_6Y^{2+}] + [H_5Y^{+}] + [H_4Y] + [H_3Y^{-}] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]}$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]} \tag{13-4}$$

onde [EDTA] é a concentração total de todas as espécies de EDTA *livres* em solução. "Livre" significa EDTA que não está complexado a íons metálicos. Seguindo uma derivação similar àquela da Seção 12-5, pode-se mostrar que $\alpha_{Y^{4-}}$ é dado por

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_1K_2K_3K_4K_5K_6}{\{[H^+]^6 + [H^+]^5K_1 + [H^+]^4K_1K_2 + [H^+]^3K_1K_2K_3 + [H^+]^2K_1K_2K_3K_4 + [H^+]K_1K_2K_3K_4K_5 + K_1K_2K_3K_4K_5K_6\}} \tag{13-5}$$

Tabela 13-3 Valores de $\alpha_{Y^{4-}}$ para o EDTA a 20°C e μ = 0,10 M

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
0	$1{,}3 \times 10^{-23}$
1	$1{,}4 \times 10^{-18}$
2	$2{,}6 \times 10^{-14}$
3	$2{,}1 \times 10^{-11}$
4	$3{,}0 \times 10^{-9}$
5	$2{,}9 \times 10^{-7}$
6	$1{,}8 \times 10^{-5}$
7	$3{,}8 \times 10^{-4}$
8	$4{,}2 \times 10^{-3}$
9	0,041
10	0,30
11	0,81
12	0,98
13	1,00
14	1,00

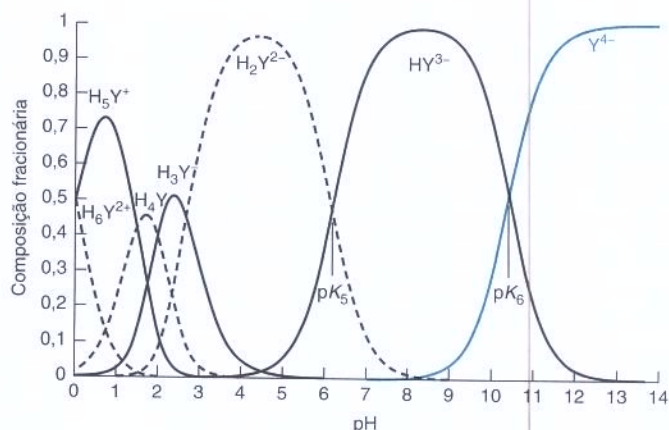



Figura 13-7 Fração de EDTA em cada uma de suas formas protonadas em função do pH. Esta figura deve lembrá-lo da Figura 11-1 para um ácido diprótico. A fração de Y^{4-}, mostrada na curva em negrito à direita, é muito pequena abaixo do pH 8.

A Tabela 13-3 apresenta os valores de $\alpha_{Y^{4-}}$ em função do pH.

Exemplo **Qual o Significado de $\alpha_{Y^{4-}}$?**

A fração de todo EDTA livre na forma Y^{4-}, denominada $\alpha_{Y^{4-}}$, é mostrada pela curva em negrito na Figura 13-7. Em pH 6,00 e numa concentração formal de 0,10 M, a composição de uma solução de EDTA é

$[H_6Y^{2+}] = 8{,}9 \times 10^{-20}$ M $\quad [H_5Y^+] = 8{,}9 \times 10^{-14}$ M $\quad [H_4Y] = 2{,}8 \times 10^{-9}$ M

$[H_3Y^-] = 2{,}8 \times 10^{-5}$ M $\quad [H_2Y^{2-}] = 0{,}057$ M $\quad [HY^{3-}] = 0{,}043$ M

$[Y^{4-}] = 1{,}8 \times 10^{-6}$ M

Determine o valor de $\alpha_{Y^{4-}}$.

SOLUÇÃO $\alpha_{Y^{4-}}$ é a fração na forma Y^{4-}:

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[H_6Y^{2+}] + [H_5Y^+] + [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]}$$

$$= \frac{[1{,}8 \times 10^{-6}]}{[8{,}9 \times 10^{-20}] + [8{,}9 \times 10^{-14}] + [2{,}8 \times 10^{-9}] + [2{,}8 \times 10^{-5}] + [0{,}057] + [0{,}043] + [1{,}8 \times 10^{-6}]}$$

$$= 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Teste a Você Mesmo A partir da Figura 13-7, estime as frações de HY^{3-} e H_2Y^{2-} em pH 7. (**Resposta:** 0,9 e 0,1)

Constante de Formação Condicional

A Equação 13-1 não deve significar que Y^{4-} é a única espécie que reage com M^{n+}. Ela sinaliza que a constante de equilíbrio é expressa em termos da concentração de Y^{4-}.

A constante de formação na Equação 13-1 descreve a reação entre o Y^{4-} e um íon metálico. Como pode ser visto na Figura 13-7, a maior parte do EDTA em pH menor do que 10,37 não está na forma Y^{4-}. As espécies HY^{3-}, H_2Y^{2-}, e assim sucessivamente, predominam em valores de pH mais baixos. Pode-se expressar a concentração de Y^{4-} através do rearranjo da Equação 13-4 para dar

$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}}[EDTA] \qquad (13\text{-}6)$$

onde [EDTA] se refere à concentração total de todas as espécies de EDTA não ligadas a um íon metálico.

A constante de formação para a Reação 13-1 pode ser reescrita como

$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]}$$

O produto $\alpha_{Y^{4-}}$[EDTA] leva em consideração que somente parte do EDTA livre está na forma Y^{4-}.

Se o pH for fixado num determinado valor por meio de um tampão, então $\alpha_{Y^{4-}}$ é uma constante que pode ser combinada com K_f:

Constante de formação condicional: $$K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]} \quad (13\text{-}7)$$

A constante $K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f$ recebe o nome de **constante de formação condicional**, ou *constante de formação efetiva*. Seu valor expressa a formação de espécies do tipo MY^{n-4} em qualquer valor de pH.

A constante de formação condicional permite verificarmos a formação de complexos de EDTA, como se todo o EDTA não complexado estivesse apenas em uma única forma:

$$M^{n+} + EDTA \rightleftharpoons MY^{n-4} \qquad K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f$$

Com a constante de formação condicional podemos estudar a formação de complexos de EDTA como se todo o EDTA livre estivesse em uma única forma.

Em qualquer dado valor de pH podemos determinar $\alpha_{Y^{4-}}$ e calcular K'_f.

Exemplo Usando a Constante de Formação Condicional

A constante de formação na Tabela 13-1 para o FeY^- é $10^{25,1} = 1,3 \times 10^{25}$. Calcule a concentração de Fe^{3+} livre em uma solução de FeY^- 0,10 M em pH 4,00 e em pH 1,00.

SOLUÇÃO A reação de formação do complexo é

$$Fe^{3+} + EDTA \rightleftharpoons FeY^- \qquad K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f$$

onde EDTA, no lado esquerdo da equação, se refere à todas as formas de EDTA não ligadas (= Y^{4-}, HY^{3-}, H_2Y^{2-}, H_3Y^-, e assim por diante). Usando $\alpha_{Y^{4-}}$ da Tabela 13-3, encontramos

$$\text{Em pH 4,00:} \quad K'_f = (3,0 \times 10^{-9})(1,3 \times 10^{25}) = 3,9 \times 10^{16}$$
$$\text{Em pH 1,00:} \quad K'_f = (1,4 \times 10^{-18})(1,3 \times 10^{25}) = 1,8 \times 10^{7}$$

Como a dissociação do FeY^- produz quantidades iguais de Fe^{3+} e EDTA, podemos escrever

	Fe^{3+}	+ EDTA	$\rightleftharpoons$ FeY^-
Concentração inicial (M)	0	0	0,10
Concentração final (M)	x	x	$0,10 - x$

$$\frac{[FeY^-]}{[Fe^{3+}][EDTA]} = \frac{0,10 - x}{x^2} = K'_f = 3,9 \times 10^{16} \quad \text{em pH 4,00}$$
$$= 1,8 \times 10^{7} \quad \text{em pH 1,00}$$

Resolvendo para x, encontramos $[Fe^{3+}] = 1,6 \times 10^{-9}$ M em pH 4,00 e $7,4 \times 10^{-5}$ M em pH 1,00. *Usando a constante de formação condicional em um determinado valor constante de pH, tratamos o EDTA dissociado como se fosse uma única espécie.*

Teste a Você Mesmo Calcule $[Fe^{3+}]$ em FeY^- 0,10 M em pH 5,00. (**Resposta**: $1,6 \times 10^{-10}$ M)

Podemos observar que um complexo metal-EDTA se torna menos estável quanto menor for o pH. Para que uma reação de titulação seja eficiente ela deve praticamente "se completar", o que significa que a constante de equilíbrio deve ser grande – o analito e o titulante têm que reagir de maneira praticamente completa (digamos, 99,9%) no ponto de equivalência. A Figura 13-8 mostra como o pH influencia a titulação do Ca^{2+} com EDTA. Abaixo de pH ≈ 8

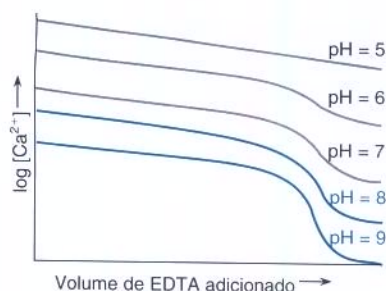



Figura 13-8 Titulação do Ca^{2+} com EDTA em função do pH. A ordenada experimental é a diferença de potencial entre dois eletrodos (mercúrio e calomelano) imersos na solução. Essa voltagem é uma medida de log[Ca^{2+}]. [A partir de C. N. Reilley e R. W. Schmid, *Anal. Chem.* **1958**, *30*, 947.]

a inflexão no ponto final não é acentuada o suficiente para permitir uma determinação exata. Em pH mais baixo o ponto de inflexão desaparece em função da constante de formação condicional para o CaY^{2-} ser muito pequena.

Pergunte a Você Mesmo

13-E. O ponto de equivalência na titulação de Ca^{2+} com EDTA é o mesmo de uma solução de CaY^{2-} puro. Suponha que a concentração formal [CaY^{2-}] = 0,010 M no ponto de equivalência da Figura 13-8. Vamos ver quão completa é a reação em pH baixo e alto.

(a) Encontre a concentração de Ca^{2+} livre em pH 5,00 no ponto de equivalência.

(b) Qual é a fração de Ca^{2+} ligado (= [CaY^{2-}]/{[CaY^{2-}] + [Ca^{2+}]})?

(c) Encontre a concentração de Ca^{2+} livre em pH 9,00 e a fração de Ca^{2+} ligado.

13-6 Curvas de Titulação com EDTA

Vamos agora calcular a concentração de metal livre durante sua titulação com EDTA. A reação de titulação é

K'_f é a constante de formação efetiva em um pH fixo da solução.

$$M^{n+} + EDTA \rightleftharpoons MY^{n-4} \qquad K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f \qquad (13\text{-}8)$$

Se K'_f é grande, podemos considerar a reação como completa em cada ponto na titulação.

A curva de titulação é um gráfico de pM ($\equiv -\log[M]$) contra o volume de EDTA adicionado. A curva é semelhante àquela do valor de pH contra o volume de titulante em uma titulação ácido-base. Existem três regiões distintas na curva de titulação da Figura 13-9.

Figura 13-9 As três regiões em uma curva de titulação com EDTA de 50,0 mL de uma solução de Mg^{2+} ou Ca^{2+} 0,050 0 M com uma solução de EDTA 0,050 0 M em pH 10. A região 2 é o ponto de equivalência. A concentração de M^{n+} livre decresce à medida que a titulação avança.

Região 1: Antes do Ponto de Equivalência

Nessa região há um excesso de M^{n+} em solução após o EDTA ter sido consumido. A concentração do íon metálico livre é igual à concentração do M^{n+} em excesso, que não reagiu. A dissociação do MY^{n-4} é desprezível.

Região 2: No Ponto de Equivalência

Temos exatamente a mesma quantidade de EDTA e de metal em solução. Podemos tratar a solução como se tivesse sido preparada pela dissolução de MY^{n-4} puro. Algum M^{n+} livre é produzido pela fraca dissociação do MY^{n-4}:

$$MY^{n-4} \rightleftharpoons M^{n+} + EDTA$$

Nessa reação EDTA refere-se à concentração total do EDTA livre em todas as suas formas. No ponto de equivalência, [M^{n+}] = [EDTA].

Região 3: Após o Ponto de Equivalência

Agora temos um excesso de EDTA, e praticamente todo o íon metálico está na forma MY^{n-4}. A concentração de EDTA livre pode ser igualada à concentração do excesso de EDTA adicionado após o ponto de equivalência.

Cálculos da Titulação

Vamos calcular a forma da curva de titulação para a reação de 50,0 mL de uma solução de Mg^{2+} 0,050 0 M (tamponada em pH 10,00) com uma solução de EDTA 0,050 0 M. O volume de equivalência é 50,0 mL.

O valor de $\alpha_{Y^{4-}}$ foi obtido na Tabela 13-3 e K_f foi obtido da Tabela 13-1.

$$Mg^{2+} + EDTA \longrightarrow MgY^{2-}$$

$$K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f = (0{,}30)(6{,}2 \times 10^8) = 1{,}9 \times 10^8$$

Como K'_f é grande, é razoável dizer que a reação estará completa após cada adição de titulante. Queremos um gráfico em que pMg^{2+} (= $-\log[Mg^{2+}]$) é grafado contra o volume em mililitros de EDTA adicionado.

Região 1: Antes do Ponto de Equivalência

Considere a adição de 5,00 mL da solução de EDTA. Como o ponto de equivalência requer 50,0 mL, um décimo do Mg^{2+} será consumido e sobrarão nove décimos.

Antes do ponto de equivalência existe um excesso de M^{n+} que não reagiu.

$$\text{Número de mols inicial de } Mg^{2+} = (0{,}050\,0 \text{ M } Mg^{2+})(50{,}0 \text{ mL}) = 2{,}50 \text{ mmol}$$

$$\text{Número de mols restante} = (0{,}900)(2{,}50 \text{ mmol}) = 2{,}25 \text{ mmol}$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{2{,}25 \text{ mmol}}{55{,}0 \text{ mL}} = 0{,}040\,9 \text{ M} \Rightarrow pMg^{2+} = -\log[Mg^{2+}] = 1{,}39$$

De uma maneira semelhante, podemos calcular pMg^{2+} para qualquer volume de EDTA menor do que 50,0 mL.

Região 2: No Ponto de Equivalência

Virtualmente todo o metal está na forma MgY^{2-}. Começamos com 2,50 mmol de Mg^{2+}, que agora está próximo de 2,50 mmol de MgY^{2-} em um volume de 50,0 + 50,0 = 100,0 mL.

No ponto de equivalência a espécie principal é MY^{n-4}, em equilíbrio com quantidades iguais e pequenas de M^{n+} livre e de EDTA.

$$[MgY^{2-}] = \frac{2{,}50 \text{ mmol}}{100{,}0 \text{ mL}} = 0{,}025\,0 \text{ M}$$

A concentração de Mg^{2+} livre é pequena e desconhecida. Podemos escrever

	Mg^{2+}	+ EDTA	$\rightleftharpoons$ MgY^{2-}
Concentração inicial (M)	—	—	0,025 0
Concentração final (M)	x	x	$0{,}025\,0 - x$

$$\frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}][EDTA]} = K'_f = 1{,}9 \times 10^8$$

$$\frac{0{,}025\,0 - x}{x^2} = 1{,}9 \times 10^8 \Rightarrow x = 1{,}1_5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$pMg^{2+} = -\log x = 4{,}94$$

[EDTA] se refere à concentração total de todas as formas de EDTA não ligadas ao metal.

Região 3: Após o Ponto de Equivalência

Nesta região praticamente todo o metal está na forma do íon MgY^{2-} e há um excesso de EDTA sem reagir. As concentrações de MgY^{2-} e o excesso de EDTA podem ser facilmente calculados. Por exemplo, após a adição de 51,0 mL de EDTA há 1,00 mL de EDTA em excesso = (0,050 0 M)(1,00 mL) = 0,050 0 mmol.

Após o ponto de equivalência praticamente todo o metal está presente na forma MY^{n-4}. Temos um excesso conhecido de EDTA. Uma pequena quantidade de M^{n+} livre existe em equilíbrio com o MY^{n-4} e o EDTA.

$$[EDTA] = \frac{0{,}050\,0 \text{ mmol}}{101{,}0 \text{ mL}} = 0{,}000\,495 \text{ M}$$

$$[MgY^{2-}] = \frac{2{,}50 \text{ mmol}}{101{,}0 \text{ mL}} = 0{,}024\,8 \text{ M}$$

A concentração de Mg^{2+} é dada por

$$\frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}][EDTA]} = K'_f = 1{,}9 \times 10^8$$

$$\frac{[0{,}024\,8]}{[Mg^{2+}](0{,}000\,495)} = 1{,}9 \times 10^8$$

$$[Mg^{2+}] = 2{,}6 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow pMg^{2+} = 6{,}58$$

Este mesmo tipo de cálculo pode ser usado para qualquer volume após o ponto de equivalência.

A Curva de Titulação

A curva de titulação calculada para Mg^{2+} e para o Ca^{2+}, na Figura 13-9, mostra um ponto de inflexão visível no ponto de equivalência, onde a inclinação da curva é máxima. O ponto final para o íon Ca^{2+} é mais nítido que para o Mg^{2+}, pois o valor da constante de formação condicional para o CaY^{2-} é maior do que o K_f para o MgY^{2-}. Observe a analogia entre a Figura 13-9 e as curvas de titulações ácido-base. Quanto maior a constante de formação metal-EDTA mais pronunciado será o ponto de inflexão no ponto de equivalência. Quanto mais forte for o ácido HA, mais pronunciado será o ponto de inflexão no ponto de equivalência em uma titulação com OH^-.

O quanto se está próximo de completar a reação (e, portanto, da nitidez do ponto de equivalência) é determinado pela constante de formação condicional, $\alpha_{Y^{4-}} K_f$, que é dependente do pH. Como $\alpha_{Y^{4-}}$ diminui conforme o pH abaixa, o pH é uma variável importante para determinar quando uma titulação é possível. O ponto final é mais distinto em altos valores de pH. Contudo, o pH não pode ser tão alto que possibilite a precipitação de hidróxidos metálicos. O efeito do pH na titulação de Ca^{2+} foi mostrado na Figura 13-8.

Quanto menor o pH, menos distinto é o ponto final.

Tome Cuidado

O cálculo que acabamos de realizar é simplificado, pois desprezamos qualquer outro comportamento químico do M^{n+}, como a formação de MOH^+, $M(OH)_2(aq)$, $M(OH)_2(s)$ ou $M(OH)_3^-$. Essas espécies diminuem a concentração de M^{n+} disponível e diminuem a inclinação da curva de titulação. O Mg^{2+} é normalmente titulado em tampão de amônia em pH 10, no qual $Mg(NH_3)^{2+}$ também está presente. O cálculo acurado das curvas de titulação de metal-EDTA requer o conhecimento completo da química do metal com a água e quaisquer outros ligantes presentes na solução.

Pergunte a Você Mesmo

13-F. Ache pCa^{2+} ($= -\log[Ca^{2+}]$) na titulação da Figura 13-9 no V_{EDTA} = 5,00, 50,00 e 51,00 mL. Veja se sua resposta está de acordo com a Figura 13-9.

Equações Importantes

Constante de formação

$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4} \qquad K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

Fração de EDTA na forma Y^{4-}

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]}$$

[EDTA] = concentração de EDTA não ligado ao metal

Constante de formação condicional

$$K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]}$$

Cálculos na titulação

Antes do V_e, há um excesso de M^{n+}

$$pM = -\log[M]$$

No V_e: algum M^{n+} é gerado pela dissociação do MY^{n-4}

$$\underset{x}{M^{n+}} + \underset{x}{EDTA} \overset{K'_f}{\rightleftharpoons} \underset{F-x}{MY^{n-4}}$$

Após o V_e, [EDTA] e $[MY^{n-4}]$ são conhecidas

$$\underset{x}{M^{n+}} + \underset{\text{Conhecida}}{EDTA} \overset{K'_f}{\rightleftharpoons} \underset{\text{Conhecida}}{MY^{n-4}}$$

Termos Importantes

ácido de Lewis
agente auxiliar de complexação
agente de mascaramento
base de Lewis
bloqueio
constante de formação
constante de formação condicional
constante de formação cumulativa
constante de formação global
constante de formação por etapas
indicador para íons metálicos
ligante
ligante monodentado
ligante multidentado
ligante quelante
titulação complexométrica
titulação de retorno
titulação direta
titulação indireta
titulação por deslocamento

Problemas

13-1. Quantos mililitros de solução de EDTA 0,050 0 M são necessários para reagir com 50,0 ml de solução de **(a)** Ca^{2+} 0,010 0 M ou **(b)** Al^{3+} 0,010 0 M?

13-2. Cite três circunstâncias nas quais uma titulação de retorno com EDTA pode ser necessária.

13-3. Descreva o que é feito em uma titulação por deslocamento e dê um exemplo.

13-4. Dê um exemplo da utilização de um agente de mascaramento.

13-5. O que significa dureza da água? Explique a diferença entre as durezas temporária e permanente.

13-6. Defina o propósito de um agente complexante auxiliar e dê um exemplo de seu uso.

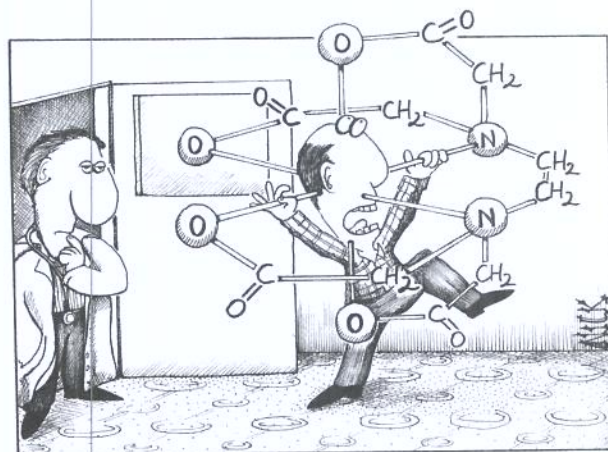
13-7. Desenhe uma estrutura razoável para um complexo entre o Fe^{3+} e o ácido nitrilotriacético, $N(CH_2CO_2H)_3$.

13-8. Uma amostra de 25,0 mL contendo Fe^{3+} foi tratada com 10,00 mL de EDTA 0,036 7 M para complexar todo o Fe^{3+} e deixar um excesso de EDTA em solução. O excesso de EDTA foi então titulado, através de uma titulação de retorno, consumindo 2,37 mL de Mg^{2+} 0,046 1 M. Qual era a concentração de Fe^{3+} na solução original?

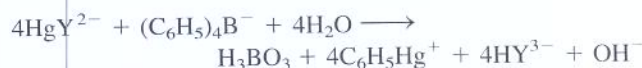
13-9. 50,00 ml de uma solução contendo Ni^{2+} e Zn^{2+} foram tratados com 25,00 mL de EDTA 0,045 2 M para ligar todo o metal. O excesso de EDTA que não reagiu consumiu 12,4 mL de Mg^{2+} 0,012 3 M para completar a reação. Um excesso do reagente 2,3-dimercapto-1-propanol foi então adicionado para deslocar o EDTA do zinco. Outros 29,2 mL de Mg^{2+} foram necessários para a reação com o EDTA liberado. Calcule as molaridades do Ni^{2+} e do Zn^{2+} na solução original.

13-10. O íon sulfeto foi determinado pela titulação indireta com EDTA. Para uma solução contendo 25,00 mL de $Cu(ClO_4)_2$ mais 15 mL de tampão de acetato 1 M (pH 4,5) foram adicionados 25,00 mL de uma solução desconhecida de sulfeto com vigorosa agitação. O precipitado de CuS foi filtrado e lavado com água quente. Amônia foi adicionada ao filtrado (que contém excesso de Cu^{2+}) até que a coloração azul de $Cu(NH_3)_4^{2+}$ fosse observada. A titulação do filtrado com EDTA 0,039 27 M consumiu 12,11 mL de EDTA para alcançar o ponto final com o indicador murexida. Encontre a molaridade do sulfeto na amostra.

13-11. *Propagação da incerteza.* O íon potássio em uma amostra de 250,0 (±0,1) mL de água foi precipitado com tetrafenilborato de sódio:

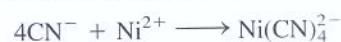
$$K^+ + (C_6H_5)_4B^- \longrightarrow KB(C_6H_5)_4(s)$$

Quando a Terapia por Quelação vai mal.

O precipitado foi filtrado, lavado e dissolvido em um solvente orgânico. O tratamento da solução orgânica com excesso de Hg^{2+}-EDTA deu, então, a seguinte reação:

$$4HgY^{2-} + (C_6H_5)_4B^- + 4H_2O \longrightarrow H_3BO_3 + 4C_6H_5Hg^+ + 4HY^{3-} + OH^-$$

O EDTA liberado foi titulado com 28,73 (±0,03) mL de Zn^{2+} 0,043 7 (±0,000 1) M. Ache a concentração (e a incerteza) do K^+ na amostra original.

13-12. 25,00 mL de uma amostra desconhecida contendo Fe^{3+} e Cu^{2+} consumiram 16,06 mL de EDTA 0,050 83 M para completar a titulação. Uma alíquota de 50,00 mL da amostra desconhecida foi tratada com NH_4F para proteger o Fe^{3+}. Então, o Cu^{2+} foi reduzido e mascarado pela adição de tioureia. Na adição de 25,00 mL de EDTA 0,050 83 M, o Fe^{3+} foi liberado do complexo de fluoreto e formou um complexo com o EDTA. O excesso de EDTA consumiu 19,77 mL de Pb^{2+} 0,018 83 M para alcançar o ponto final utilizando o indicador alaranjado de xilenol. Encontre a $[Cu^{2+}]$ na amostra.

13-13. O cianeto recuperado do refino de minério de ouro pode ser determinado indiretamente pela titulação com EDTA. Um excesso conhecido de Ni^{2+} é adicionado ao cianeto para formar o tetracianoniquelato(II):

$$4CN^- + Ni^{2+} \longrightarrow Ni(CN)_4^{2-}$$

Quando o excesso de Ni^{2+} é titulado com EDTA padrão o $Ni(CN)_4^{2-}$ não reage. Em uma análise de cianeto, 12,7 mL de uma solução de cianeto foram tratados com 25,00 mL de solução-padrão contendo excesso de Ni^{2+} para formar

o tetracianoniquelato. O excesso de Ni^{2+} consumiu 10,1 mL EDTA 0,013 0 M para completar a reação. Em um experimento separado, 39,3 mL de EDTA 0,013 0 M foram necessários para reagir com 30,0 mL da solução-padrão de Ni^{2+}. Calcule a molaridade do CN^- nos 12,7 ml da amostra desconhecida.

13-14. Uma mistura contendo Mn^{2+}, Mg^{2+} e Zn^{2+} foi analisada como se segue: os 25,00 mL da amostra foram tratados com 0,25 g de $NH_3OH^+Cl^-$ (cloreto de hidroxilamônio, um agente redutor que mantém o manganês no estado +2), 10 mL de tampão de amônia (pH 10) e algumas gotas do indicador Calmagita e, então, diluição a 100 mL. A solução foi aquecida a 40°C e titulada com 39,98 mL de EDTA 0,045 00 M até o ponto final indicado pela coloração azul. Então, 2,5 g de NaF foram adicionados para deslocar o Mg^{2+} do seu complexo com o EDTA. O EDTA liberado consumiu 10,26 mL de solução-padrão de Mn^{2+} 0,020 65 M para completar a titulação. Após este segundo ponto final ser atingido, 5 mL de solução aquosa de KCN 15% em massa foram adicionados para deslocar o Zn^{2+} do seu complexo com o EDTA. Dessa vez o EDTA liberado consumiu 15,47 mL de solução-padrão de Mn^{2+} 0,020 65 M. Calcule o número de miligramas de cada metal (Mn^{2+}, Mg^{2+} e Zn^{2+}) nos 25,00 mL da amostra desconhecida.

13-15. O conteúdo de enxofre de sulfetos insolúveis que não se dissolve prontamente em ácido pode ser medido pela oxidação com Br_2 para SO_4^{2-}.[4] Os íons metálicos são então substituídos por H^+ em uma resina trocadora de íons (Capítulo 23) e o sulfato é precipitado como $BaSO_4$ com um excesso conhecido de $BaCl_2$. O excesso de Ba^{2+} é então titulado com EDTA para determinar o quanto estava presente. (Para fazer o ponto final mais claro, uma pequena quantidade de Zn^{2+} foi também adicionada. O EDTA titula ambos, Ba^{2+} e Zn^{2+}.) Conhecendo o excesso de Ba^{2+} podemos calcular quanto enxofre estava presente na amostra original. Para analisar o mineral esfalerita (ZnS, MF 97,474), 5,89 mg de sólido em pó foram suspensos em uma mistura de tetracloreto de carbono e água contendo 1,5 mmol de Br_2. Após 1 hora a 20°C e 2 horas a 50°C, o pó dissolvido e o solvente e o excesso de Br_2 foram removidos por aquecimento. O resíduo foi dissolvido em 3 mL de água e passado através de uma coluna de troca iônica para substituir o Zn^{2+} por H^+. Então, 5,000 mL de $BaCl_2$ 0,014 63 M foram adicionados para precipitar todo o sulfato como $BaSO_4$. Após a adição de 1,000 mL de $ZnCl_2$ 0,010 00 M e 3 mL de tampão de amônia, pH 10, o excesso de Ba^{2+} e Zn^{2+} consumiu 2,39 mL de EDTA 0,009 63 M para alcançar o ponto final indicado pela Calmagita. Encontre a massa percentual do enxofre na esfalerita. Qual é o valor teórico?

13-16. Defina (em suas palavras) o que significa $\alpha_{Y^{4-}}$. Calcule $\alpha_{Y^{4-}}$ para o EDTA em **(a)** pH 3,50 e **(b)** pH 10,50.

13-17. As constantes de formação cumulativas para a reação do Co^{2+} com a amônia são $\log \beta_1 = 1,99$, $\log \beta_2 = 3,50$, $\log \beta_3 = 4,43$, $\log \beta_4 = 5,07$, $\log \beta_5 = 5,13$ e $\log \beta_6 = 4,39$.

(a) Escreva a reação química cuja constante de equilíbrio é β_4.

(b) Escreva a reação cuja constante de formação por etapas é K_4 e encontre seu valor numérico.

13-18. **(a)** Encontre a constante de formação condicional para $Mg(EDTA)^{2-}$ em pH 9,00.

(b) Encontre a concentração de Mg^{2+} livre em pH 9,00 em $Na_2[Mg(EDTA)]$ 0,050 M.

13-19. 100,0 mL de solução de M^{n+} em uma concentração de 0,050 0 M, tamponada em pH 9,00, foram titulados com EDTA 0,050 0 M.

(a) Qual é o volume de equivalência, V_e, em mililitros?

(b) Calcule a concentração de M^{n+} em $V = \frac{1}{2}V_e$.

(c) Qual fração ($\alpha_{Y^{4-}}$) de EDTA livre está na forma Y^{4-} em pH 9,00?

(d) A constante de formação (K_f) é $10^{12,00}$. Calcule o valor da constante de formação condicional K'_f ($= \alpha_{Y^{4-}} K_f$).

(e) Calcule a concentração de M^{n+} em $V = V_e$.

(f) Qual é a concentração de M^{n+} em $V = 1,100V_e$.

13-20. Considere a titulação de 25,00 mL de $MnSO_4$ 0,020 0 M com EDTA 0,010 0 M em uma solução tamponada em pH 6,00. Calcule o pMn^{2+} nos seguintes volumes de EDTA adicionado e esboce a curva de titulação: 0, 20,0, 40,0, 49,0, 49,9, 50,0, 50,1, 55,0 e 60,0 mL.

13-21. Utilizando os volumes do Problema 13-20, calcule o pCa^{2+} para a titulação de 25,00 mL de EDTA 0,020 0 M com $CaSO_4$ 0,010 00 M em pH 10,00 e esboce a curva de titulação.

13-22. Explique as analogias entre a titulação de um metal com o EDTA e a titulação de um ácido fraco (HA) com OH^-. Faça comparações em todas as três regiões da curva de titulação.

13-23. Calcule pCu^{2+} em cada um dos seguintes pontos na titulação de 25,00 mL de $Cu(NO_3)_2$ 0,080 0 M com EDTA 0,040 0 M em pH 5,00: 0, 20,0, 40,0, 49,0, 50,0, 51,0 e 55,0 mL. Esboce um gráfico de pCu^{2+} *versus* o volume do titulante.

13-24. *Efeito do pH na curva de titulação.* Repita os cálculos do Problema 13-23 para pH = 7,00. Esboce as duas curvas de titulação em um único gráfico e dê a explicação química para as diferenças entre as duas curvas.

13-25. *Tampões de íons metálicos.* Por analogia a um tampão de íon hidrogênio, um tampão de íons metálicos tende a manter uma concentração particular de íons metálicos em solução. Uma mistura do ácido HA e sua base conjugada A^- é um tampão de íons hidrogênio que mantém um pH definido pela equação $K_a = [A^-][H^+]/[HA]$. Uma mistura de CaY^{2-} e Y^{4-} funciona como um tampão de Ca^{2+} governado pela equação $1/K'_f = [EDTA][Ca^{2+}]/[CaY^{2-}]$. Quantos gramas de $Na_2H_2EDTA \cdot 2H_2O$ (MF 372,23) deveria ser misturado com 1,95 g de $Ba(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (MF 200,12) em um balão volumétrico de 500 mL para fornecer um tampão com $pCa^{2+} = 9,00$ em pH 9,00?

Como Você Faria Isso?

13-26. Considere a curva de titulação do Mg^{2+} da Figura 13-9. A curva foi calculada sob a simplificação de que todo o magnésio não ligado ao EDTA é Mg^{2+} livre. De fato, em pH 10 em um tampão contendo NH_3 1 M, aproximadamente 63% do magnésio não ligado ao EDTA são $Mg(NH_3)^{2+}$ e 4% são $MgOH^+$. Ambos, NH_3 e OH^-, são prontamente deslocados do Mg^{2+} pelo EDTA no curso da titulação.

(a) *Esboce* como a curva de titulação da Figura 13-9 poderia ser diferente antes do ponto de equivalência se dois terços do magnésio não ligado ao EDTA estivessem ligados aos ligantes NH_3 e OH^-.

(b) Considere um ponto que é 10% após o ponto de equivalência. Sabemos que quase todo magnésio está ligado ao EDTA nesse ponto. Sabemos também que existem 10% de excesso de EDTA não ligado nesse ponto. A concentração de Mg^{2+} é a mesma ou diferente da que foi calculada na Figura 13-9? Seria a curva de titulação a mesma ou diferente da Figura 13-9 após o ponto de equivalência?

13-27. A reprecipitação foi empregada para remover nitrato ocluído no precipitado de $BaSO_4$ antes de uma análise isotópica de oxigênio para estudos geológicos.[5] Aproximadamente 30 mg de cristais de $BaSO_4$ foram misturados com 15 mL de DTPA 0,05 M (Figura 13-5) em NaOH 1 M. Após a dissolução do sólido com vigorosa agitação a 70°C este foi reprecipitado pela adição de HCl 10 M gota a gota até obter pH 3-4, e a mistura foi deixada em repouso por 1 hora. O sólido foi isolado por centrifugação, remoção da sua água-mãe e ressuspendido em água deionizada. A centrifugação e a lavagem foram repetidas uma segunda vez para reduzir a razão molar NO_3^-/SO_4^{2-} para 0,25 no precipitado original para 0,001 no material purificado. Qual é a espécie predominante de sulfato e DTPA em pH 14 e pH 3? Explique por que $BaSO_4$ se dissolve em DTPA em NaOH 1 M e então reprecipita quando o pH é abaixado para 3–4.

Notas e Referências

1. R. J. Abergel, J. A. Warner, D. K. Shuh, and K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8920.

2. R. J. Abergel, E. G. Moore, R. K. Strong, and K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10998.

3. *Chem. Eng. News*, 13 September 1999, p. 40.

4. T. Darjaa, K. Yamada, N. Sato, T. Fujino, and Y. Waseda, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1998,** *361*, 442.

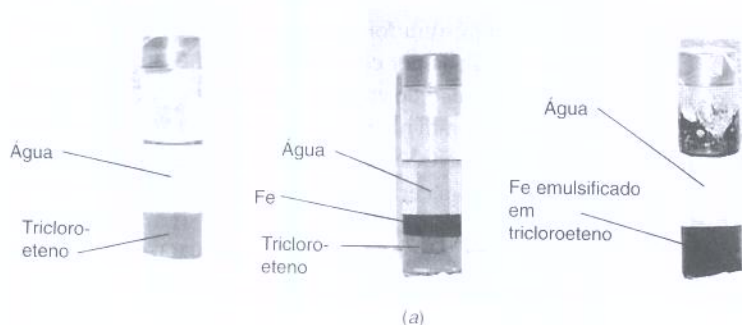
5. H. Bao, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 304.

Leitura Complementar

A. E. Martell and R. D. Hancock, *Metal Complexes in Aqueous Solution* (New York: Plenum Press, 1996).

G. Schwarzenbach and H. Flaschka, *Complexometric Titrations*, H. M. N. H. Irving, trans. (London: Methuen, 1969).

A. Ringbom, *Complexation in Analytical Chemistry* (New York: Wiley, 1963).

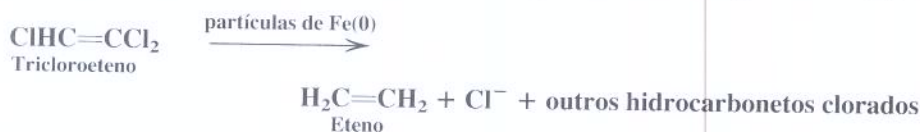
Remediação de Poluição do Subsolo com Nanopartículas de Ferro Emulsificadas

Esquerda: mistura bifásica de água e tricloroeteno. *Centro:* partículas nanométricas de ferro formam uma camada separada que não se mistura com o tricloroeteno. *Direita:* partículas nanométricas de ferro emulsificadas se misturam com a camada orgânica, permitindo que o ferro reaja com o tricloroeteno. [J. Quinn, C. Geiger, C. Clausen, K. Brooks, C. Coon, S. O'Hara, T. Krug, D. Major, W.-S. Yoon, A. Gavaskar e T. Holdsworth, *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, *39*, 1309. Cortesia J. W. Quinn, Kennedy Space Center].

Estrutura esquemática mostrando partículas de ferro de dimensões nanométricas em emulsão de óleo de milho.

Micrografia de emulsão contendo nanopartículas de ferro.

Durante décadas os solventes de limpeza tricloroeteno e tetracloroeteno foram despejados ou injetados em poços para descarte. Somente mais tarde percebeu-se que esses líquidos cancerígenos permanecem no solo e poluem o lençol freático de aproximadamente 20.000 locais nos Estados Unidos. No Complexo de Lançamento 34 no Cabo Canaveral, onde foguetes foram lançados de 1960 a 1968, solventes clorados usados para limpar motores de foguetes infiltraram-se na areia e formaram fases não aquosas líquidas densas que persistem no subsolo até os dias de hoje.

Uma maneira de remover solventes clorados é por meio da redução com Fe(0):[1]

$$\underset{\text{Tricloroeteno}}{\text{ClHC}{=}\text{CCl}_2} \xrightarrow{\text{partículas de Fe(0)}} \underset{\text{Eteno}}{\text{H}_2\text{C}{=}\text{CH}_2} + \text{Cl}^- + \text{outros hidrocarbonetos clorados}$$

Quanto menor as partículas de ferro, maior será a sua superfície e mais reativas elas serão. Uma alternativa para misturar partículas de ferro com tricloroeteno é encapsular o ferro com uma camada de óleo biodegradável, que é solúvel em tricloreteno. Uma emulsão feita de água, óleo de milho, surfactante biodegradável e 17% de nanopartículas de ferro contém partículas de ferro circundadas por uma camada oleosa. (Uma *emulsão* é uma suspensão de fases imiscíveis, tal como água e óleo, estabilizada na interface por uma substância surfactante que tem afinidade por ambas as fases.)

Num teste da tecnologia, 2400 L de emulsão foram injetados em 8 poços em uma área de teste de 4,6 × 2,9 × 3,0 m de profundidade no Complexo de Lançamento 34. Após cinco meses, três quartos do tricloroeteno na área de teste foram consumidos.

CAPÍTULO 14

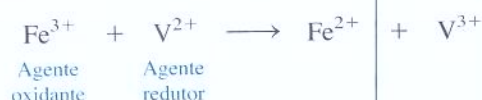
Potenciais de Eletrodo

Medidas da acidez de chuvas, da mistura ar-combustível num motor de automóvel e da concentração de gases e eletrólitos na sua corrente sanguínea são todas feitas com sensores eletroquímicos. Este capítulo fornece os conceitos fundamentais necessários para discutir no Capítulo 15 alguns dos sensores eletroquímicos mais comuns.

Oxidação: perda de elétrons
Redução: ganho de elétrons
Agente oxidante: recebe elétrons
Agente redutor: cede elétrons

14-1 A Química da Oxirredução e Eletricidade

Em uma **reação redox**, elétrons são transferidos de uma espécie para outra. Considera-se que uma espécie é **oxidada** quando ela *perde elétrons*. Quando *ganha elétrons* ela é **reduzida**. Um **agente oxidante**, também chamado um **oxidante**, recebe elétrons de outra substância e torna-se reduzido. Um **agente redutor**, ou simplesmente um **redutor**, cede elétrons para outra substância e é oxidado no processo. Na reação

$$\underset{\text{Agente oxidante}}{Fe^{3+}} + \underset{\text{Agente redutor}}{V^{2+}} \longrightarrow Fe^{2+} + V^{3+}$$

O Fe^{3+} é o agente oxidante porque recebe um elétron do V^{2+}. O V^{2+} é o agente redutor porque cede um elétron para o Fe^{3+}. Quando a reação avança da esquerda para a direita, Fe^{3+} é reduzido (seu estado de oxidação vai de +3 para +2) e o V^{2+} é oxidado (seu estado de oxidação vai de +2 para +3). O Apêndice D discute números de oxidação e o balanceamento de equações redox. Você deve ser capaz de escrever uma reação redox balanceada como a soma de duas *meias reações*, uma de oxidação e outra de redução.

Michael Faraday (1791-1867) foi um "filósofo da natureza" (termo antigo para "cientista") autodidata inglês que descobriu que a extensão de uma reação eletroquímica é proporcional à carga elétrica que percorre a célula. Mais importante, ele descobriu muitas leis fundamentais do eletromagnetismo. Ele nos deu o motor elétrico, o gerador e o transformador elétrico, assim como os termos *íon, cátion, ânion, eletrodo, catodo, anodo* e *eletrólito*. Seu dom de ensinar é principalmente relembrado pelas suas palestras de demonstração para crianças na Royal Institution no Natal. Faraday "tinha grande prazer em falar [para crianças] e facilmente conquistava sua confiança .... Elas sentiam como se ele fosse igual a elas; e, de fato, ele, algumas vezes com seu alegre entusiasmo, parecia uma criança inspirada."[2]

Química e Eletricidade

A *carga elétrica* (q) é medida em **coulombs** (C). A magnitude da carga elétrica de um único elétron (ou próton) é $1{,}602 \times 10^{-19}$ C. Um mol de elétrons, portanto, possui uma carga de $(1{,}602 \times 10^{-19}\ \text{C}) \times (6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}) = 9{,}649 \times 10^{4}$ C/mol, que é chamada de **constante de Faraday**, F.

Relação entre carga e número de mols:

$$\underset{\text{Coulombs}}{q} = \underset{\text{número de mols}}{n} \cdot \underset{\frac{\text{Coulombs}}{\text{Mol}}}{F} \qquad (14\text{-}1)$$

Na reação $Fe^{3+} + V^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + V^{3+}$ um elétron é transferido para oxidar um átomo de V^{2+} e reduzir um átomo de Fe^{3+}. Se soubermos quantos mols de elétrons são transferidos de V^{2+} para Fe^{3+} saberemos, então, quantos mols de produto foram formados.

A *quantidade* de elétrons que fluem de uma reação é proporcional à quantidade de analito que reage.

Exemplo **Relacionando Coulombs com a Extensão de Reação**

Se 5,585 g de Fe^{3+} forem reduzidos na reação $Fe^{3+} + V^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + V^{3+}$, quantos coulombs de carga têm que ser transferidos do V^{2+} para o Fe^{3+}?

SOLUÇÃO Primeiro, determinamos que 5,585 g de Fe^{3+} é igual a 0,100 0 mol de Fe^{3+}. Como cada íon Fe^{3+} requer um elétron, 0,100 0 mol de elétrons tem que ter sido transferido. A Equação 14-1 relaciona coulombs de carga com mols de elétrons:

Constante de Faraday:
$F \approx 9{,}649 \times 10^4$ C/mol

$$q = nF = (0{,}100\,0 \text{ mol e}^-)\left(9{,}649 \times 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol e}^-}\right) = 9{,}649 \times 10^3 \text{ C}$$

Teste a Você Mesmo Quantos coulombs são liberados quando a H_2O é oxidada liberando 1,00 mol de O_2 na reação $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$? (**Resposta:** $3{,}86 \times 10^5$ C)

A Corrente Elétrica É Proporcional à Velocidade de uma Reação Redox

$1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$

$$1 \text{ ampère} = 1 \frac{\text{coulomb}}{\text{segundo}}$$

A **corrente** elétrica (*I*) é a quantidade de carga fluindo a cada segundo através de um ponto num circuito elétrico. A unidade de corrente elétrica é o **ampère** (A), que corresponde ao fluxo de 1 coulomb por segundo.

Considere a Figura 14-1, na qual elétrons fluem para um fio de Pt mergulhado em uma solução na qual Sn^{4+} é reduzido a Sn^{2+}:

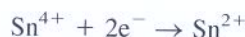
$$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$$

O fio de Pt é um **eletrodo** – um dispositivo que transfere ou recebe elétrons das espécies químicas envolvidas na reação redox. A platina é um eletrodo *inerte*, porque não participa da reação redox, exceto como um condutor de elétrons. Chamamos uma molécula que pode doar ou receber elétrons em um eletrodo de ***espécie eletroativa***. A velocidade com que os elétrons fluem pelo eletrodo é uma medida da velocidade de redução do Sn^{4+}.

Figura 14-1 Elétrons fluindo para um fio de Pt, na forma espiral, imerso em uma solução em que íons Sn^{4+} são reduzidos a íons Sn^{2+}. Esse processo não pode ocorrer espontaneamente, pois não existe um circuito elétrico completo. Se o Sn^{4+} for reduzido na superfície desse eletrodo de Pt, alguma outra espécie tem que ser oxidada em algum outro lugar.

Exemplo **Relação entre Corrente Elétrica e Velocidade de Reação**

Suponha que Sn^{4+} é reduzido a Sn^{2+} com uma velocidade constante de 4,24 mmol/h no dispositivo da Figura 14-1. Qual o valor da corrente elétrica que passa para a solução?

SOLUÇÃO Para reduzir *um* íon Sn^{4+} a Sn^{2+} são necessários *dois* elétrons. Se o Sn^{4+} reage com uma velocidade de 4,24 mmol/h, os elétrons fluem com uma velocidade de 2(4,24 mmol/h) = 8,48 mmol/h, o que corresponde a

$$\frac{8{,}48 \text{ mmol/h}}{3600 \text{ s/h}} = 2{,}356 \times 10^{-3} \text{ mmol/s} = 2{,}356 \times 10^{-6} \text{ mol/s}$$

Para determinarmos a corrente usamos a constante de Faraday para converter o número de mols de elétrons por segundo em coulombs por segundo:

$$\text{corrente} = \frac{\text{coulombs}}{\text{segundo}} = \frac{\text{mols}}{\text{segundo}} \cdot \frac{\text{coulombs}}{\text{mol}}$$
$$= \left(2{,}356 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{s}}\right)\left(9{,}649 \times 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}\right) = 0{,}227 \text{ C/s} = 0{,}227 \text{ A}$$

Teste a Você Mesmo Qual a corrente necessária para oxidar água em um eletrodo de modo a liberar 1,00 mol O_2/dia através da reação $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$? (**Resposta:** 4,47 A)

Potencial Elétrico e Trabalho Elétrico

Devido a sua carga negativa, elétrons são atraídos para regiões carregadas positivamente e repelidos de regiões carregadas negativamente. Se os elétrons são atraídos de um ponto ao outro

eles podem fazer trabalho útil ao longo do percurso. Se queremos forçar elétrons para uma região em que eles são repelidos temos que fazer trabalho sobre os elétrons para empurrá-los para essa região. *Trabalho* tem dimensões de energia, e a sua unidade é o *joule* (J).

É necessário "gastar" energia quando queremos aproximar cargas elétricas de mesmo sinal. Por outro lado, temos liberação de energia quando cargas elétricas de sinais opostos se aproximam.

A diferença de **potencial elétrico** entre dois pontos é o trabalho necessário (ou que pode ser realizado) quando os elétrons se movem de um ponto ao outro. Quanto maior a diferença de potencial elétrico entre os pontos A e B, mais trabalho pode ser feito (ou tem que ser feito) quando os elétrons se deslocam do ponto A para o ponto B. A diferença de potencial é medida em **volts** (V).

1 V = 1 J/C

Uma boa analogia para entender os conceitos de corrente e potencial elétrico é imaginar a água fluindo por uma mangueira de jardim (Figura 14-2). A corrente elétrica é a quantidade de carga elétrica fluindo por segundo através de um fio. A corrente elétrica é análoga ao volume de água fluindo por segundo através da mangueira. O potencial elétrico é uma medida da força que impulsiona os elétrons. Quanto maior a força, maior será a corrente. O potencial elétrico é análogo à pressão sobre a água na mangueira. Quanto maior a pressão, mais rapidamente fluirá a água.

Quando uma carga, q, se move através de uma diferença de potencial, E, o trabalho realizado é

Relação entre trabalho e potencial elétrico:

$$\underset{\text{Joules}}{\text{trabalho}} = \underset{\text{Volts}}{E} \cdot \underset{\text{Coulombs}}{q} \qquad (14\text{-}2)$$

Um *joule* de energia é liberado ou absorvido quando 1 coulomb de carga se desloca através de uma diferença de potencial de um volt. A Equação 14-2 nos diz que as dimensões de volt são J/C.

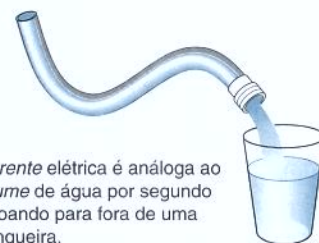
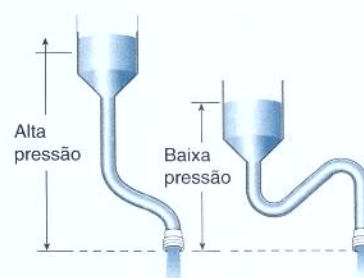
Aqui está a analogia do trabalho com a mangueira de jardim: suponha que uma das extremidades da mangueira seja elevada 1 m acima da outra extremidade e que 1 L de água passe pela mangueira. A água poderia fluir através de um dispositivo mecânico para realizar uma certa quantidade de trabalho. Se agora a extremidade da mangueira for elevada 2 m acima da outra extremidade, a quantidade de trabalho que pode ser feita pelo mesmo volume de água é duas vezes maior do que no caso anterior. A diferença de elevação entre as extremidades da mangueira é equivalente à diferença de potencial elétrico, e o volume de água é análogo à carga elétrica. Quanto maior for a diferença de potencial elétrico entre dois pontos de um circuito, maior é o trabalho que pode ser feito pela carga passando entre esses dois pontos.

Corrente elétrica é análoga ao *volume* de água por segundo escoando para fora de uma mangueira.

Potencial elétrico é equivalente à *pressão* hidrostática que empurra a água através de uma mangueira. Uma pressão elevada causa um fluxo elevado.

Figura 14-2 Analogia entre o escoamento de água através de uma mangueira e o fluxo de eletricidade através de um fio condutor.

Exemplo Trabalho Elétrico

Qual o trabalho que pode ser realizado se 2,36 mmol de elétrons "descem" através de uma diferença de potencial de 1,05 V? "Descer" significa que o fluxo é energeticamente favorável.

SOLUÇÃO Para usarmos a Equação 14-2, primeiro usamos a Equação 14-1 para converter o número de mols de elétrons em carga elétrica expressa em coulombs:

$$q = n\text{F} = (2{,}36 \times 10^{-3}\ \text{mol})\ (9{,}649 \times 10^{4}\ \text{C/mol}) = 2{,}277 \times 10^{2}\ \text{C}$$

O trabalho que pode ser realizado pelo movimento dos elétrons é

$$\text{trabalho} = E \cdot q = (1{,}05\ \text{V})\ (2{,}277 \times 10^{2}\ \text{C}) = 239\ \text{J}$$

Teste a Você Mesmo Uma corrente elétrica de 1,5 mA realiza 0,25 J de trabalho em 1,00 min. Que diferença de potencial está sendo aplicada aos elétrons? (**Resposta:** 2,78 V)

Eletrólise é o nome que se dá a uma reação que ocorre quando aplicamos uma diferença de potencial para realizar a reação de redox que, de outra forma, não ocorreria. Por exemplo, a eletrólise é usada para produzir alumínio metálico a partir de Al^{3+} e para fabricar gás cloro (Cl_2) a partir de Cl^- da água do mar. A Demonstração 14-1 é uma importante ilustração de eletrólise para a sala de aula.

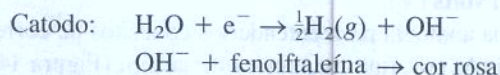
A produção eletrolítica de alumínio pelo processo Hall-Héroult consome 4,5% da energia elétrica produzida nos Estados Unidos! O Al^{3+} presente em uma solução fundida de Al_2O_3 e criolita (Na_3AlF_6) é reduzido a alumínio metálico no catodo de uma célula que geralmente consome 250.000 A. Esse processo foi inventado por **Charles Hall** em 1886, quando ele tinha 22 anos de idade, logo após sua gradução no Oberlin College. [Foto cortesia da Alcoa Co., Pittsburgh, PA.]

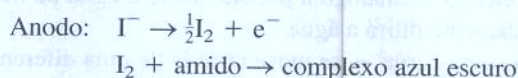
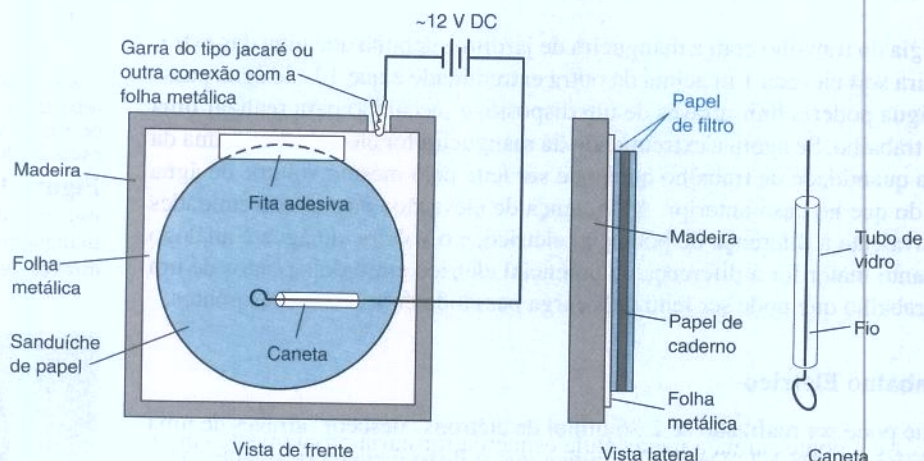
Demonstração 14-1 Escrita Eletroquímica

Aproximadamente 7% da energia elétrica gerada nos Estados Unidos são usados na produção eletrolítica de substâncias químicas. A aparelhagem de eletrólise que apresentamos neste boxe consiste em uma folha de alumínio presa por uma fita adesiva a uma superfície de madeira. Para uma demonstração em sala de aula é conveniente que suas dimensões estejam em torno de 15 cm de lado. Sobre a folha de alumínio prende-se por uma fita adesiva (em apenas uma das extremidades) um "sanduíche" formado por uma folha de papel de filtro, uma folha de papel de caderno e outra folha de papel de filtro. Uma "caneta" é construída com um fio de cobre (com seção reta de 0,75 mm², ou maior) passando através de um tubo de vidro e dobrado na extremidade com a forma de uma alça.

Prepare uma solução de 1,6 g de KI, 20 mL de água, 5 mL de solução de amido a 1% em massa e 5 mL de solução de fenolftaleína (indicador). (Se após alguns dias a solução escurecer, podemos descorá-la adicionando algumas gotas de uma solução diluída de $Na_2S_2O_3$.) Molhe as três camadas de papel com a solução de KI-amido-fenolftaleína. Conecte a caneta e a folha de alumínio a uma fonte de 12 V de corrente contínua e escreva no papel com a caneta.

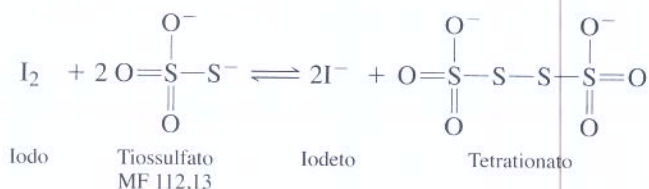
Quando a caneta é o catodo, surge uma cor rosa devido à reação do OH^- com a fenolftaleína:

$$\text{Catodo:} \quad H_2O + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}H_2(g) + OH^-$$
$$OH^- + \text{fenolftaleína} \rightarrow \text{cor rosa}$$

Quando a polaridade é invertida e a caneta é o anodo, aparece uma cor preta (um azul muito escuro) devido à reação do I_2 recém-produzido com o amido:

$$\text{Anodo:} \quad I^- \rightarrow \tfrac{1}{2}I_2 + e^-$$
$$I_2 + \text{amido} \rightarrow \text{complexo azul escuro}$$

Levantando-se a folha de papel de filtro superior e a folha de papel de caderno você descobrirá que o texto aparece escrito na cor oposta na folha de papel de filtro inferior. Esta sequência é mostrada na Prancha 9 no encarte em cores. A Prancha 10, no encarte em cores, mostra a mesma reação de oxidação em uma solução onde podemos ver claramente o processo em ação.

Pergunte a Você Mesmo

14-A Considere a reação redox

$$I_2 + 2\,O{=}\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O^-}{|}}{S}}{-}S^- \rightleftharpoons 2I^- + O{=}\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O^-}{|}}{S}}{-}S{-}S{-}\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O^-}{|}}{S}}{=}O$$

Iodo — Tiossulfato MF 112,13 — Iodeto — Tetrationato

(a) Identifique o agente oxidante no lado esquerdo da reação e escreva uma meia reação (ou semirreação) de oxidação balanceada.

(b) Identifique o agente redutor no lado esquerdo da reação e escreva a meia reação de redução balanceada.

(c) Quantos coulombs de carga passam do redutor para o oxidante quando 1,00 g de tiossulfato reage?
(d) Se a velocidade de reação é de 1,00 g de tiossulfato consumido por minuto, qual a corrente (em ampères) que flui do redutor para o oxidante?
(e) Se a carga em **(c)** flui "morro abaixo" através de uma diferença de potencial de 0,200 V, quanto trabalho (em joules) pode ser feito pela corrente elétrica?

14-2 Células Galvânicas

Em uma **célula galvânica** uma reação química *espontânea* gera eletricidade. Para isso, um dos reagentes deve ser oxidado enquanto o outro deve ser simultaneamente reduzido. Os dois reagentes não podem estar em contato um com o outro, senão os elétrons iriam fluir diretamente do agente redutor para o agente oxidante sem passar através do circuito externo. Portanto, os agentes oxidante e redutor são fisicamente separados e os elétrons são forçados a fluir através de um fio para passarem de um reagente para o outro.

Uma *reação espontânea* é aquela em que a conversão de reagentes em produtos é energeticamente favorável. A energia liberada pela reação química é disponibilizada na forma de energia elétrica.

Uma Célula Galvânica em Ação

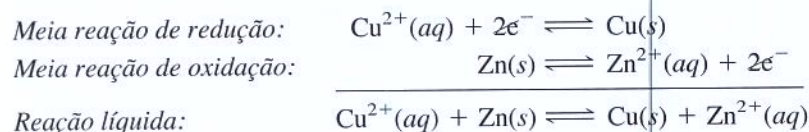
A Figura 14-3 mostra uma célula galvânica consistindo em duas *meias células* conectadas por uma **ponte salina** através da qual os íons migram para manter a eletroneutralidade em cada recipiente.[3] A meia célula da esquerda tem um eletrodo de zinco mergulhado em solução aquosa de $ZnCl_2$. A meia célula da direita tem um eletrodo de cobre imerso em solução aquosa de $CuSO_4$. A ponte salina é preenchida com um gel contendo uma solução aquosa saturada de KCl. Os eletrodos são conectados por um *potenciômetro* (um voltímetro) para medir a diferença de potencial entre as duas meias células.

Para saber mais sobre pontes salinas, veja Demonstração 14-2.

As reações químicas que ocorrem na célula são

Meia reação de redução: $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$

Meia reação de oxidação: $Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

Reação líquida: $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightleftharpoons Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$

As duas meias reações são sempre escritas com o mesmo número de elétrons, de forma que a soma das mesmas não possua elétrons livres.

A oxidação do Zn(s) no lado esquerdo da Figura 14-3 produz $Zn^{2+}(aq)$. Elétrons do Zn metálico fluem através do potenciômetro para o eletrodo de Cu, onde o $Cu^{2+}(aq)$ é reduzido a Cu(s). Se não houvesse a ponte salina a meia célula esquerda formaria prontamente carga positiva (pelo excesso de Zn^{2+}), e a meia célula direita formaria carga negativa (pela dimi-

Figura 14-3 Uma célula galvânica consistindo em duas meias células e uma ponte salina, através da qual os íons podem se difundir para manter a eletroneutralidade em cada lado.

Demonstração 14-2 A Ponte Salina Humana

Uma ponte salina é um meio iônico através do qual íons se difundem para manter a eletroneutralidade em cada compartimento da célula eletroquímica. Uma maneira de preparar uma ponte salina é aquecer 3 g de ágar (o meio usado para crescimento de bactérias numa placa de Petri) com 30 g de KCl em 100 mL de água até que uma solução límpida é obtida. Colocar a solução em um tubo em U e deixar gelificar. Mantenha a ponte salina em solução aquosa de KCl saturada.

Para realizar esta demonstração monte a célula galvânica da Figura 14-3 com solução 0,1 M de $ZnCl_2$ no lado esquerdo e solução 0,1 M de $CuSO_4$ no lado direito. Você pode usar um voltímetro ou um medidor de pH para medição da diferença de potencial. Se você usar o medidor de pH o terminal positivo é a conexão para o eletrodo de vidro e o terminal negativo é conectado ao eletrodo de referência.

Escreva as duas meias reações para essa célula e use as equações de Nernst (14-6 e 14-7) para calcular a diferença de potencial teórica. Meça a diferença de potencial com uma ponte salina convencional. Então, substitua a ponte salina por uma feita de papel de filtro, recentemente embebido em solução de NaCl, e meça a diferença de potencial novamente. Finalmente, troque a ponte salina de papel de filtro pelos dois dedos da mesma mão e meça mais uma vez a diferença de potencial. O seu corpo funciona como um depósito de sal contido dentro de uma *membrana semipermeável* (à pele) através da qual os íons podem se difundir. As pequenas diferenças na voltagem, observadas quando a ponte salina é substituída, podem ser atribuídas ao potencial de junção, discutido na Seção 15-2.

Desafio Cento e oitenta estudantes do Virginia Polytechnic Institute e da State University formaram uma ponte salina ficando de mãos dadas.[4] (Com as mãos molhadas, a resistência elétrica por estudante diminuiu de um fator de 100 vezes.) Será que a sua Instituição consegue bater esse recorde?

nuição de Cu^{2+}). Rapidamente a formação de cargas iria se opor à força motriz da reação, e o processo cessaria.

Para manter a eletroneutralidade o Zn^{2+} do lado esquerdo difunde para a ponte salina e Cl^- da ponte salina difunde para a meia célula esquerda. Na meia célula da direita o SO_4^{2-} difunde para a ponte salina, enquanto o K^+ difunde para fora da ponte salina. O resultado é que em cada meia célula as cargas positivas e negativas permanecem exatamente balanceadas.

catodo ↔ redução
anodo ↔ oxidação

Michael Faraday queria descrever suas descobertas com termos que iriam "avançar a causa geral da ciência", e não "retardar seu progresso". Ele solicitou a ajuda de William Whewell em Cambridge, que cunhou palavras tais como "anodo" e "catodo"[5].

Denominamos o eletrodo onde a *reação de redução* ocorre de **catodo** . O **anodo** é o eletrodo onde ocorre a reação de oxidação. Na Figura 14-3 o Cu é o catodo porque a redução ocorre na sua superfície ($Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$), e o Zn é o anodo porque ele é oxidado ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$).

Notação de Barras

Frequentemente utilizamos uma notação que emprega dois símbolos para descrever células eletroquímicas:

$$| \text{ fronteira entre fases} \qquad \| \text{ ponte salina}$$

A célula eletroquímica na Figura 14-3 é representada pelo *diagrama de barras*:

$$Zn(s) \mid ZnCl_2(aq) \parallel CuSO_4(aq) \mid Cu(s)$$

Cada fronteira é indicada por uma barra vertical. Os eletrodos são mostrados na extrema esquerda e na extrema direita do diagrama. O conteúdo da ponte salina não é especificado.

O símbolo para ponte salina, ‖, representa duas fronteiras entre fases. Na Figura 14-3 a fase aquosa com $ZnCl_2$ na meia célula da esquerda é separada da fase aquosa da ponte salina por uma placa porosa de vidro, que permite a passagem lenta das espécies químicas. A placa porosa de vidro no lado direito separa a fase aquosa da ponte salina da fase aquosa do $CuSO_4$ na meia célula da direita.

Exemplo **Interpretando Diagramas de Barras de Células Eletroquímicas**

Escreva o diagrama de barras para a célula eletroquímica da Figura 14-4. Escreva a reação para o anodo (a oxidação) para a meia célula da esquerda, uma reação para o catodo (a redução) para a meia célula da direita e a reação líquida para a célula.

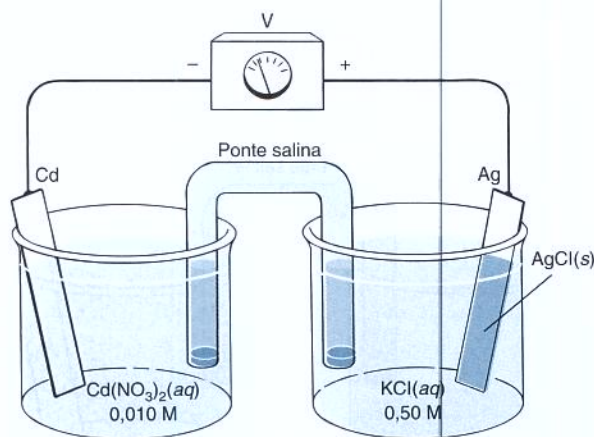
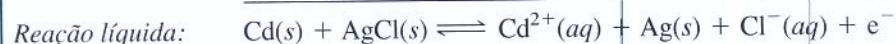
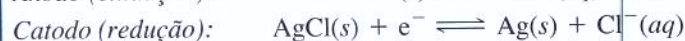



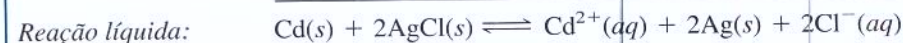
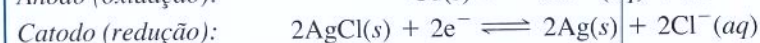
Figura 14-4 Outra célula galvânica.

SOLUÇÃO A meia célula da direita consiste em duas fases sólidas (Ag e AgCl) e de uma fase aquosa. A meia célula da esquerda contém uma fase sólida e uma fase aquosa. O diagrama de barras é

$$Cd(s) \mid Cd(NO_3)_2(aq) \parallel KCl(aq) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$$

$Cd(NO_3)_2$ é um eletrólito forte, logo ele está completamente dissociado em Cd^{2+} e NO_3^-; e o KCl é dissociado em K^+ e Cl^-. Na meia célula da esquerda encontramos cádmio nos estados de oxidação 0 e +2. Na meia célula da direita encontramos prata nos estados 0 e +1. O Ag(I) é o AgCl sólido aderido ao eletrodo de Ag. As reações nos eletrodos são

$$\begin{array}{ll} \textit{Anodo (oxidação):} & Cd(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + 2e^- \\ \textit{Catodo (redução):} & AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(aq) \\ \hline \textit{Reação líquida:} & Cd(s) + AgCl(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + Ag(s) + Cl^-(aq) + e^- \end{array}$$

Oops! Nós não escrevemos ambas as meias reações com o mesmo número de elétrons, então a reação líquida ainda possui elétrons. Como elétrons não são permitidos na reação líquida, dobramos os coeficientes estequiométricos da segunda meia reação:

$$\begin{array}{ll} \textit{Anodo (oxidação):} & Cd(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + 2e^- \\ \textit{Catodo (redução):} & 2AgCl(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2Cl^-(aq) \\ \hline \textit{Reação líquida:} & Cd(s) + 2AgCl(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + 2Ag(s) + 2Cl^-(aq) \end{array}$$

Teste a Você Mesmo Escreva o diagrama de barras para a célula da Figura 14-4, quando a meia célula esquerda é trocada por um eletrodo de Pt imerso em uma solução contendo $SnCl_4(aq)$ e $SnCl_2(aq)$. (**Resposta:** $Pt(s) \mid SnCl_4(aq), SnCl_2(aq) \parallel KCl(aq) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$)

Pergunte a Você Mesmo

14-B. **(a)** Qual é a notação de barras para a célula na Figura 14-5?
(b) Desenhe um esquema da célula mostrada no diagrama de barras a seguir. Escreva a meia reação de oxidação para a meia célula da esquerda, a meia reação de redução para a meia célula da direita e a reação líquida e balanceada para a célula.

$$Au(s) \mid Fe(CN)_6^{4-}(aq), Fe(CN)_6^{3-}(aq) \parallel Ag(S_2O_3)_2^{3-}(aq), S_2O_3^{2-}(aq) \mid Ag(s)$$

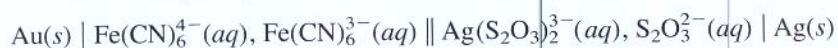
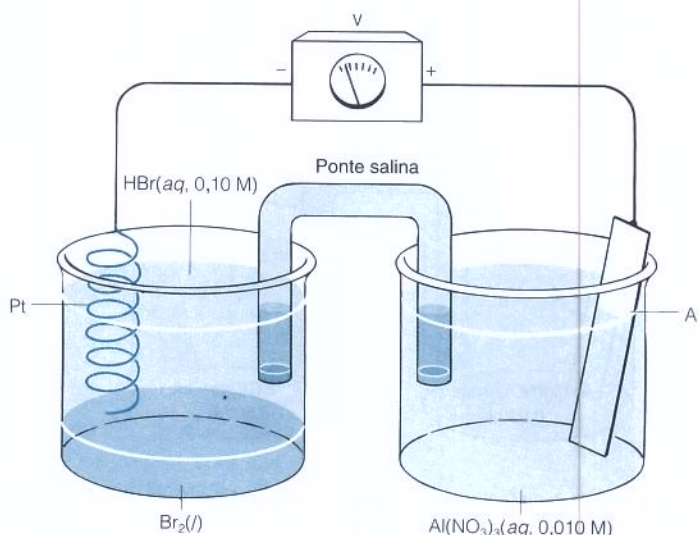



Figura 14-5 Célula para a questão 14-B de Pergunte a Você Mesmo.

14-3 Potenciais-Padrão

O potencial elétrico, medido na experiência da Figura 14-3, é a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de Cu, à direita, e o eletrodo de Zn, à esquerda. Quanto maior a diferença de potencial medida, mais favorável é a reação líquida da célula e maior o trabalho que pode ser feito pelos elétrons ao se deslocarem de um lado para o outro (Equação 14-2). Os terminais do potenciômetro (voltímetro) estão assinalados com os símbolos + e –. A diferença de potencial é positiva quando os elétrons fluem para o terminal negativo, como mostra a Figura 14-3. Se os elétrons fluem para o outro terminal, a diferença de potencial é negativa. Desenharemos todas as células com o terminal negativo do potenciômetro à esquerda.

Para prevermos a diferença de potencial elétrico quando duas meias células diferentes são conectadas entre si medimos o **potencial-padrão de redução** ($E°$) de cada meia célula por meio de um experimento como o que é mostrado, de maneira idealizada, na Figura 14-6. A meia reação de interesse nesse experimento é

Nós supersimplificamos a meia célula-padrão neste texto. A palavra *padrão* realmente significa que todas as atividades são igual a 1. Embora atividade (Seção 12-2) não seja o mesmo que concentração, consideraremos, por simplicidade, que *padrão* significa que as concentrações são 1 M ou 1 bar.

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \tag{14-3}$$

que ocorre na meia célula da direita, conectada ao terminal *positivo* do potenciômetro. O termo *padrão* significa que as espécies presentes são sólidos ou líquidos, ou que suas concentrações

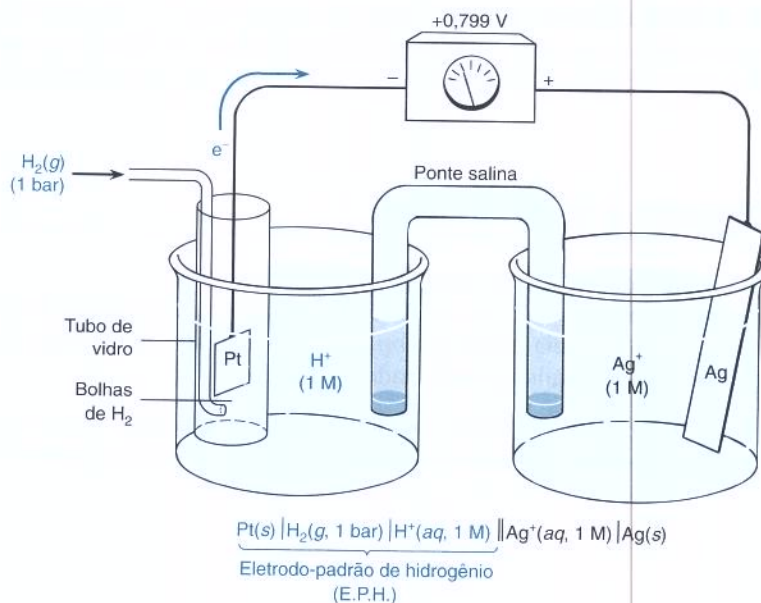



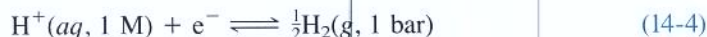
Figura 14-6 Célula eletroquímica utilizada para medir o potencial-padrão da reação ($E°$) para a meia reação $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$. A meia célula da esquerda é denominada eletrodo-padrão de hidrogênio (E.P.H.).

são 1 M ou que suas pressões são 1 bar. Denominamos essas condições de *estado-padrão* dos reagentes e produtos.

A meia célula da esquerda, conectada ao terminal *negativo* do potenciômetro, é chamada de **eletrodo-padrão de hidrogênio (E.P.H.)**. Esse eletrodo consiste em uma superfície de Pt, com atividade catalítica, em contato com uma solução ácida em que $[H^+] = 1$ M. Uma corrente de $H_2(g$, 1 bar) é borbulhada diretamente na superfície do eletrodo. A reação na superfície do eletrodo de Pt é

$$H^+(aq, 1\text{ M}) + e^- \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}H_2(g, 1\text{ bar}) \qquad (14\text{-}4)$$

Pergunta Qual é o pH do eletrodo-padrão de hidrogênio?

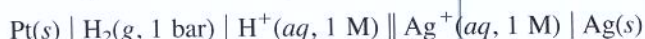
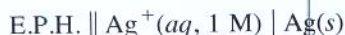
Escreveremos todas as meias reações como reações de *redução*. Por convenção, $E° = 0$ para o E.P.H.

Atribuímos um potencial igual a 0 para o eletrodo-padrão de hidrogênio. A diferença de potencial medida na Figura 14-6 pode ser, portanto, *atribuída* à Reação 14-3, que ocorre na meia célula da direita. O valor medido de $E° = +0{,}799$ V é o potencial-padrão de redução para a Reação 14-3. O sinal positivo nos informa que os elétrons fluem da esquerda para a direita através do instrumento de medida.

Podemos arbitrariamente *atribuir* um valor de potencial para a Reação 14-4, pois ela serve como ponto de referência a partir do qual podemos medir outros potenciais de meia célula. Esse procedimento é análogo à atribuição arbitrária de 0°C para o ponto de fusão da água. Relativamente a esse ponto de fusão, o hexano entra em ebulição a 69°C e o benzeno a 80°C. A diferença entre os pontos de ebulição do benzeno e do hexano é igual a 80° – 69° = 11°. Se tivéssemos atribuído o valor de 200°C para o ponto de fusão da água ao invés de 0°C, o hexano entraria em ebulição a 269°C e o benzeno a 280°C. A diferença entre os pontos de ebulição continuaria sendo igual a 11°C. Quando medimos potenciais de meia célula em relação ao eletrodo-padrão de hidrogênio estamos simplesmente colocando os potenciais em uma escala que nos permite medir as diferenças. Independentemente de onde atribuímos o valor zero, a diferença entre dois pontos permanece inalterada.

A notação de barras para a célula na Figura 14-6 é

$$Pt(s) \mid H_2(g, 1\text{ bar}) \mid H^+(aq, 1\text{ M}) \parallel Ag^+(aq, 1\text{ M}) \mid Ag(s)$$

que é abreviada

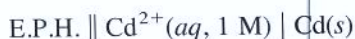
$$\text{E.P.H.} \parallel Ag^+(aq, 1\text{ M}) \mid Ag(s)$$

O potencial-padrão de redução é na realidade a *diferença* entre o potencial-padrão da reação de interesse e o potencial do E.P.H., que, arbitrariamente, consideramos como igual a 0.

Diferença de potencial medida = potencial do eletrodo da direita – potencial do eletrodo da esquerda

Se quisermos medir o potencial-padrão da meia reação

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) \qquad (14\text{-}5)$$

devemos construir a célula

$$\text{E.P.H.} \parallel Cd^{2+}(aq, 1\text{ M}) \mid Cd(s)$$

com a meia célula de cádmio *à direita*. Nesse caso observamos uma diferença de potencial *negativa* de – 0,402 V. O sinal negativo significa que os elétrons fluem do Cd para a Pt, na direção oposta à da célula na Figura 14-6.

Desafio Faça um desenho esquemático da célula E.P.H$\parallel Cd^{2+}(aq$, 1 M)$|Cd(s)$ e mostre o sentido do fluxo dos elétrons.

Qual o Significado do Potencial-Padrão?

A Tabela 14-1 apresenta algumas meias reações de redução em ordem decrescente de valores de $E°$. Quanto mais positivo for o valor de $E°$, mais energeticamente favorável é a meia reação. Os agentes oxidantes mais fortes são os reagentes na parte superior esquerda da tabela, porque eles apresentam a maior tendência a aceitar elétrons. $F_2(g)$ é o oxidante mais forte na tabela. Inversamente, o F^- é o agente redutor mais fraco porque ele apresenta a menor tendência a ceder elétrons e formar F_2. Os agentes redutores mais fortes na Tabela 14-1 se encontram na parte inferior direita. $Li(s)$ e $K(s)$ são agentes redutores muito fortes.

Potencial Formal

O Apêndice C lista muitos potenciais-padrão de redução. Algumas vezes vários potenciais são listados para a mesma reação, como, por exemplo, para a meia reação $AgCl(s)|Ag(s)$:

Tabela 14-1 Potenciais redox em ordem decrescente de $E°$

Agente oxidante		Agente redutor	$E°$ (V)
$F_2(g) + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$2F^-$	2,890
$O_3(g) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$O_2(g) + H_2O$	2,075
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	$\rightleftharpoons$	$Mn^{2+} + 4H_2O$	1,507
$Ag^+ + e^-$	$\rightleftharpoons$	$Ag(s)$	0,799
$Cu^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$Cu(s)$	0,339
$2H^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$H_2(g)$	0,000
$Cd^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$Cd(s)$	−0,402
$K^+ + e^-$	$\rightleftharpoons$	$K(s)$	−2,936
$Li^+ + e^-$	$\rightleftharpoons$	$Li(s)$	−3,040

↑ Aumento do caráter oxidante
↓ Aumento do caráter redutor

Potencial-padrão: 0,222 V
Potencial formal para KCl saturado: 0,197 V

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad \begin{cases} 0{,}222 \text{ V} \\ 0{,}197 \text{ V KCl saturado} \end{cases}$$

O valor de 0,222 V é o potencial-padrão que seria medido na célula

$$\text{E.P.H.} \parallel Cl^- \ (aq, 1\text{ M}) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$$

O valor de 0,197 V é medido em uma célula contendo solução de KCl saturado, em vez de solução 1 M de Cl^-:

$$\text{E.P.H.} \parallel KCl(aq, \text{saturado}) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$$

O potencial para uma célula contendo uma concentração especificada de um reagente diferente de 1 M é chamado de **potencial formal**.

Pergunte a Você Mesmo

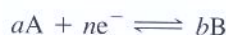
14-C. Desenhe o diagrama de barras e uma figura da célula usada para medir o potencial-padrão para a reação $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$, que atinge o equilíbrio na superfície de um eletrodo de Pt. Use o Apêndice C para determinar a diferença de potencial da célula. A partir do sinal da diferença de potencial, indique a direção do fluxo de elétrons na sua figura.

14-4 A Equação de Nernst

O princípio de Le Châtelier nos diz que quando aumentamos as concentrações dos reagentes deslocamos a reação para a direita. Quando aumentamos as concentrações dos produtos deslocamos a reação para a esquerda. A força motriz resultante para uma reação química é expressa pela **equação de Nernst**, cujos dois termos incluem a força motriz sob as condições-padrão ($E°$, que se aplica quando as concentrações são 1 M ou 1 bar) e um termo mostrando a dependência em relação às concentrações.

Equação de Nernst para uma Meia Reação

Para a meia reação

$$aA + ne^- \rightleftharpoons bB$$

o potencial da meia célula, E, dado pela equação de Nernst, é

Na equação de Nernst:
- E e $E°$ são expressos em volts
- Concentração do soluto = mol/L
- Concentração de gases = bar
- Sólidos e líquidos puros, assim como solventes, são omitidos

Equação de Nernst:

$$E = E° - \frac{0{,}059\,16}{n} \log\left(\frac{[B]^b}{[A]^a}\right) \quad \text{(a 25°C)} \qquad (14\text{-}6)$$

onde $E°$ é o potencial-padrão de redução que é válido quando [A] = [B] = 1 M.

O termo logarítmico na equação de Nernst é o *quociente de reação*, Q (= $[B]^b/[A]^a$). Q possui a mesma forma de uma constante de equilíbrio, mas as concentrações não precisam estar em seus valores de equilíbrio. As concentrações dos solutos são expressas em número de mols por litro, e as concentrações dos gases são expressas como pressões em bar. Sólidos puros, líquidos puros e solventes são omitidos na expressão de Q. Quando todas as concentrações são 1 M e todas as pressões são 1 bar, $Q = 1$ e $\log Q = 0$, resultando, assim, em $E = E°$.

Exemplo **Escrevendo a Equação de Nernst para uma Meia Reação**

Vamos escrever a equação de Nernst para a redução do fósforo branco a fosfina gasosa:

$$\tfrac{1}{4}\mathrm{P_4}(s,\ \text{branco}) + 3\mathrm{H^+} + 3e^- \rightleftharpoons \underset{\text{Fosfina}}{\mathrm{PH_3}(g)} \qquad E° = -0{,}046\ \mathrm{V}$$

SOLUÇÃO Omitimos os sólidos do quociente de reação e exprimimos a concentração da fosfina gasosa através da sua pressão em bar (P_{PH_3}):

$$E = -0{,}046 - \frac{0{,}059\,16}{3}\log\left(\frac{P_{PH_3}}{[H^+]^3}\right)$$

Teste a Você Mesmo Escreva a equação de Nernst para o eletrodo de hidrogênio (Reação 14-4) em que as concentrações de H_2 e H^+ podem variar. (**Resposta:** $E = 0 - (0{,}059\,16/1)\log P_{H_2}^{1/2}/[H^+]$)

Exemplo **Multiplicação de uma Meia Reação**

Se multiplicarmos uma meia reação por qualquer fator, o valor de E° não se modifica. Entretanto, o valor de n antes do termo logarítmico e os expoentes no quociente de reação sofrerão mudanças. Escreva a equação de Nernst para a reação do exemplo anterior, multiplicada por 2:

$$\tfrac{1}{2}\mathrm{P_4}(s,\ \text{branco}) + 6\mathrm{H^+} + 6e^- \rightleftharpoons 2\mathrm{PH_3}(g) \qquad E° = -0{,}046\ \mathrm{V}$$

SOLUÇÃO

$$E = -0{,}046 - \frac{0{,}059\,16}{6}\log\left(\frac{P_{PH_3}^2}{[H^+]^6}\right)$$

O valor de $E°$ permanece igual a – 0,046 V, como no exemplo anterior. Entretanto, o fator à frente do termo logarítmico e os expoentes desse termo foram alterados.

Teste a Você Mesmo Escreva a equação de Nernst para a Reação 14-4 multiplicada por 2. (**Resposta:** $E = 0 - (0{,}05916/2)\log P_{H_2}/[H^+]^2$)

A Equação de Nernst para uma Reação Completa

Considere a célula da Figura 14-4, em que o terminal negativo do potenciômetro está conectado ao eletrodo de Cd e o terminal positivo ao eletrodo de Ag. A diferença de potencial, E, é a diferença entre os potenciais dos dois eletrodos:

Equação de Nernst para uma célula completa:

$$E = E_+ - E_- \qquad (14\text{-}7)$$

onde E_+ é o potencial da meia célula que está associada ao terminal positivo do potenciômetro e E_- é o potencial da meia célula associada ao terminal negativo. O potencial de cada meia reação (*escritas como uma redução*) é dado pela equação de Nernst (Equação 14-6).

Apresentamos a seguir um procedimento para escrever a reação global da célula e determinar a sua diferença de potencial:

Ambas as meias reações são escritas como *reduções* quando usamos a Equação 14-7.

Etapa 1. Escrevemos as meias reações de *redução* para as duas meias células e determinamos, através do Apêndice C, o valor de $E°$ para cada uma delas. Multiplicamos as meias reações, quando necessário, de forma que elas tenham o mesmo número de elétrons. Ao multiplicarmos uma reação por qualquer número *não* multiplicamos o valor de $E°$.
Etapa 2. Escrevemos a equação de Nernst para a meia célula da direita, que está associada ao terminal positivo do potenciômetro. O potencial é E_+.
Etapa 3. Escrevemos a equação de Nernst para a meia célula da esquerda, que está associada ao terminal negativo do potenciômetro. O potencial é E_-.
Etapa 4. Determinamos a diferença de potencial da célula pela subtração: $E = E_+ - E_-$.
Etapa 5. Para escrever a reação global balanceada da célula, subtraímos a meia reação da esquerda da meia reação da direita. *(Isso é equivalente a inverter o sentido da meia reação da esquerda e somar com a da direita.)*

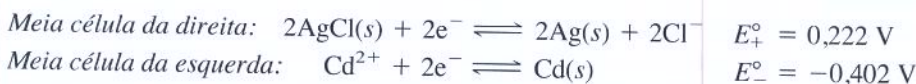
Se a diferença de potencial da célula, $E (= E_+ - E_-)$, é positiva, então a reação global da célula é espontânea no sentido direto. Se a diferença de potencial da célula eletroquímica for negativa, a reação será espontânea no sentido inverso.

Exemplo A Equação de Nernst para uma Reação Completa

Determine a diferença de potencial elétrico da célula eletroquímica na Figura 14-4 se a meia célula da direita contém $KCl(aq)$ 0,50 M e a meia célula da esquerda contém $Cd(NO_3)_2(aq)$ 0,010 M. Escreva a reação global da célula e estabeleça se ela é espontânea no sentido direto ou no sentido inverso.

SOLUÇÃO

Etapa 1. Escreva as meias reações de redução:

Meia célula da direita: $2AgCl(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2Cl^-$ $\quad E_+^\circ = 0{,}222$ V
Meia célula da esquerda: $Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$ $\quad E_-^\circ = -0{,}402$ V

Etapa 2. Equação de Nernst para a meia célula da direita:

Sólidos puros, líquidos puros e solventes são omitidos de Q.

$$E_+ = E_+^\circ - \frac{0{,}059\,16}{2}\log([Cl^-]^2) \tag{14-8}$$

$$= 0{,}222 - \frac{0{,}059\,16}{2}\log([0{,}50]^2) = 0{,}240 \text{ V}$$

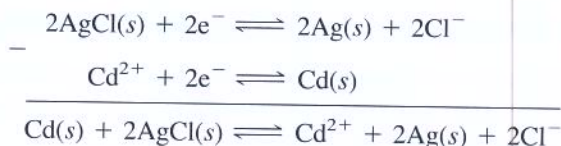
Etapa 3. Equação de Nernst para a meia célula da esquerda:

$$E_- = E_-^\circ - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\left(\frac{1}{[Cd^{2+}]}\right) = -0{,}402 - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\left(\frac{1}{[0{,}010]}\right)$$

$$= -0{,}461 \text{ V}$$

Etapa 4. Diferença de potencial da célula: $E = E_+ - E_- = 0{,}240 - (-0{,}461) = 0{,}701$ V
Etapa 5. Reação global da célula:

Subtrair uma reação equivale a *inverter o seu sentido e então somá-la.*

$$\begin{array}{rl} & 2AgCl(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2Cl^- \\ - & Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) \\ \hline & Cd(s) + 2AgCl(s) \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2Ag(s) + 2Cl^- \end{array}$$

A diferença de potencial *positiva* indica que a reação global é espontânea no sentido *direto*. O $Cd(s)$ é oxidado a Cd^{2+} e o $AgCl(s)$ é reduzido a $Ag(s)$. Os elétrons fluem do eletrodo da esquerda para o eletrodo da direita. Se a diferença de potencial fosse *negativa*, a reação seria espontânea no sentido *inverso*.

Teste a Você Mesmo Escreva a equação de Nernst para a célula $Pt(s) \mid H_2(g, 1{,}0 \times 10^{-6}$ bar$) \mid H^+(aq, 0{,}5$ M$) \parallel Ag^+(aq, 1{,}0 \times 10^{-10}$ M$) \mid Ag(s)$ e determine a diferença de potencial da célula. Em que direção os elétrons fluirão no circuito? (**Resposta:** 0,048 V, os elétrons fluem da Pt para a Ag)

O que aconteceria se tivéssemos escrito a equação de Nernst para a meia célula da direita com apenas um elétron, ao invés de dois: $AgCl(s) + e \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$? Tente fazer isso e você descobrirá que o potencial da meia célula permanece inalterado. *Nem E°, nem E se alteram quando você multiplica uma reação.*

Elétrons Fluem na Direção do Potencial Mais Positivo

Elétrons fluem na direção do potencial mais positivo.

No exemplo anterior encontramos que o E da meia célula de prata era 0,240 V e que o de E da meia célula de cádmio era −0,461 V. Coloque esses números sobre a linha numerada da Figura 14-7 e observe que *os elétrons carregados negativamente fluem no sentido do potencial mais positivo*. Portanto, os elétrons no circuito do exemplo fluem do cádmio (−0,461 V) para a prata (0,240 V). Esse diagrama funciona da mesma maneira, mesmo se os potenciais de meia célula forem ambos negativos ou ambos positivos. Os elétrons fluem sempre da esquerda para a direita em um diagrama semelhante ao da Figura 14-7.

Figura 14-7 Uma visão intuitiva de potenciais de uma célula eletroquímica.[6] Os elétrons sempre se deslocam para a direita nesse diagrama.

Descrições Diferentes para uma Mesma Reação

Sabemos que a meia célula à direita da Figura 14-4 tem que conter algum $Ag^+(aq)$ em equilíbrio com $AgCl(s)$. Suponha que, em vez de escrever a reação na forma $2AgCl(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2Cl^-$, um outro autor, menos elegante, tenha escrito a reação como:

$$2Ag^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) \qquad E^\circ_+ = 0{,}799 \text{ V}$$

$$E_+ = 0{,}799 - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\left(\frac{1}{[Ag^+]^2}\right) \tag{14-9}$$

Ambas as descrições da meia célula da direita são válidas. Em ambos os casos, o Ag(I) é reduzido a Ag(0).

Se as duas descrições são igualmente válidas, então devem prever o mesmo valor de diferença de potencial elétrico. Para usar a Equação 14-9 temos que conhecer a concentração de Ag^+ na meia célula da direita, algo que não é óbvio. Mas, você é esperto e percebe que pode encontrar $[Ag^+]$ a partir do produto de solubilidade do AgCl e da concentração de Cl^-, que é 0,50 M.

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] \Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]} = \frac{1{,}8 \times 10^{-10}}{0{,}50} = 3{,}6 \times 10^{-10} \text{ M}$$

Substituindo esta concentração na Equação 14-9, temos

$$E_+ = 0{,}799 - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\left(\frac{1}{(3{,}6 \times 10^{-10})^2}\right) = 0{,}240 \text{ V}$$

que é o mesmo potencial elétrico calculado na Equação 14-8! As duas escolhas para a meia reação fornecem o mesmo valor de diferença de potencial elétrico, pois elas descrevem a mesma célula.

A diferença de potencial de uma célula eletroquímica é uma medida de uma grandeza experimental que não pode depender da maneira como escrevemos a reação!

Sugestões para a Determinação de Meias Reações Relevantes

Quando nos deparamos com o desenho esquemático de uma célula ou o seu diagrama de barras, o primeiro passo é escrever as reações de redução para cada uma das meias células. Para fazer isso, *procure os elementos em dois estados diferentes de oxidação*. Para a célula

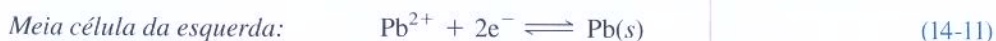
$$Pb(s) \mid PbF_2(s) \mid F^-(aq) \parallel Cu^{2+}(aq) \mid Cu(s)$$

vemos o Pb nos estados de oxidação 0 no $Pb(s)$ e +2 no $PbF_2(s)$, e o Cu nos estados de oxidação 0 no $Cu(s)$ e +2 no Cu^{2+}. Assim, as meias reações são

$$\textit{Meia célula da direita:} \quad Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$$
$$\textit{Meia célula da esquerda:} \quad PbF_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + 2F^- \tag{14-10}$$

Não escreva uma reação tal como $F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$, porque o $F_2(g)$ não é mostrado no diagrama de barras da célula. O $F_2(g)$ não é nem reagente nem produto.

Poderíamos ter optado por escrever a meia reação do Pb como

Meia célula da esquerda: $Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$ (14-11)

pois sabemos que se o $PbF_2(s)$ está presente, tem que existir algum Pb^{2+} em solução. As Reações 14-10 e 14-11 são descrições igualmente válidas da célula eletroquímica e devem predizer o mesmo valor da diferença de potencial elétrico. A escolha da reação depende se é a concentração do F^- ou a concentração do Pb^{2+} que é mais facilmente conhecida.

Pergunte a Você Mesmo

14-D. (a) A arsina (AsH_3) é um gás venenoso utilizado para fabricar arsenieto de gálio para diodos laser. Determine E para a meia reação $As(s) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons AsH_3(g)$ se pH = 3,00 e P_{AsH_3} = 0,010 0 bar.
(b) A célula na Demonstração 14-2 (e Figura 14-3) pode ser escrita como

$$Zn(s) \mid Zn^{2+}(0,1\ M) \parallel Cu^{2+}(0,1\ M) \mid Cu(s)$$

Escreva uma meia reação de redução para cada meia célula e use a equação de Nernst para predizer a diferença de potencial da célula. Desenhe um diagrama semelhante ao da Figura 14-7 e mostre o sentido do fluxo de elétrons.

14-5 $E°$ e a Constante de Equilíbrio

No equilíbrio, E (não $E°$!) = 0. $E°$ é o potencial quando todos os reagentes e produtos estão presentes nos seus estados-padrão (1 M, 1 bar, sólido puro, líquido puro).

Uma célula galvânica produz eletricidade porque a reação da célula não está em equilíbrio. Se a célula funciona tempo suficiente os reagentes são consumidos e os produtos são formados até a reação atingir o equilíbrio, e a diferença de potencial da célula, E, chega a 0. Isto é o que ocorre com uma bateria quando ela se descarrega.[7]

Se $E°_+$ é o potencial-padrão de redução para a meia célula da direita e $E°_-$ o potencial-padrão de redução para a meia célula da esquerda, $E°$ para a reação global de célula é

$E°$ para a reação global de célula: $E° = E°_+ - E°_-$ (14-12)

Agora vamos relacionar $E°$ com a constante de equilíbrio para a reação global da célula.

Como exemplo, considere a célula da Figura 14-8. A meia célula da esquerda contém um eletrodo de prata recoberto com AgCl sólido e imerso em solução aquosa de KCl saturada. A meia célula da direita tem um fio de platina imerso em uma solução contendo Fe^{2+} e Fe^{3+}.

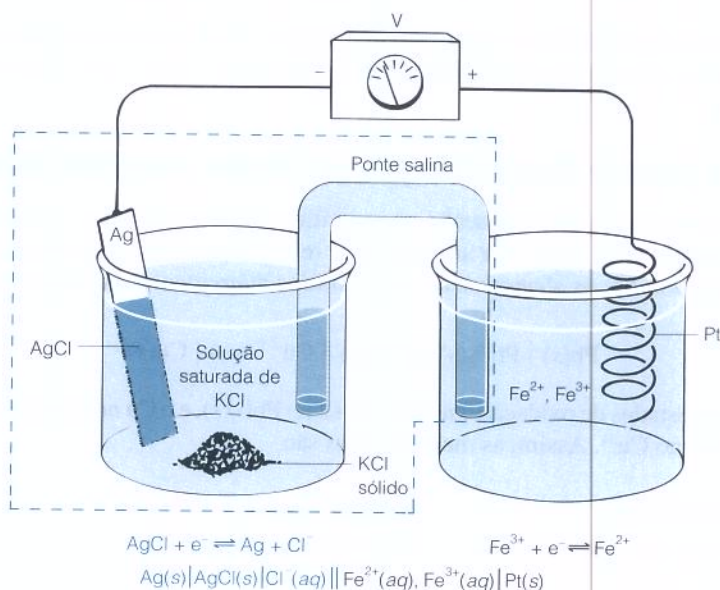



Figura 14-8 Célula utilizada para ilustrar a relação entre $E°$ e a constante de equilíbrio. A linha tracejada engloba a parte da célula que chamaremos de *eletrodo de referência* na Seção 14-6.

As duas meias reações são:

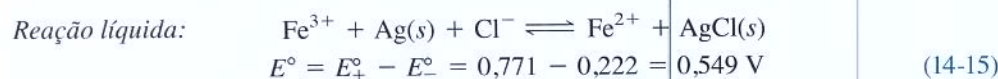
Direita: $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $\quad E^\circ_+ = 0{,}771$ V (14-13)

Esquerda: $AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$ $\quad E^\circ_- = 0{,}222$ V (14-14)

E°_+ e E_+ são para a meia célula conectada ao terminal positivo do potenciômetro.
E°_- e E_- são para a meia célula conectada ao terminal negativo.

A reação global da célula é determinada pela subtração da meia reação da esquerda da meia reação da direita:

Reação líquida: $Fe^{3+} + Ag(s) + Cl^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + AgCl(s)$

$$E^\circ = E^\circ_+ - E^\circ_- = 0{,}771 - 0{,}222 = 0{,}549 \text{ V} \quad (14\text{-}15)$$

Os potenciais dos dois eletrodos são dados pela equação de Nernst 14-6:

$$E_+ = E^\circ_+ - \frac{0{,}059\ 16}{n}\log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) \quad (14\text{-}16)$$

$$E_- = E^\circ_- - \frac{0{,}059\ 16}{n}\log([Cl^-]) \quad (14\text{-}17)$$

onde $n = 1$ para as Reações 14-13 e 14-14. A diferença de potencial da célula é dada pela diferença $E_+ - E_-$:

$$E = E_+ - E_- = \left\{E^\circ_+ - \frac{0{,}059\ 16}{n}\log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)\right\} - \left\{E^\circ_- - \frac{0{,}059\ 16}{n}\log([Cl^-])\right\}$$

$$= (E^\circ_+ - E^\circ_-) - \left\{\frac{0{,}059\ 16}{n}\log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) - \frac{0{,}059\ 16}{n}\log([Cl^-])\right\} \quad (14\text{-}18)$$

Para combinar os logaritmos, usamos a igualdade $\log x - \log y = \log(x/y)$:

Álgebra de logaritmos:
$\log x + \log y = \log(xy)$
$\log x - \log y = \log(x/y)$

$$E = \underbrace{(E^\circ_+ - E^\circ_-)}_{E^\circ \text{ para a reação líquida}} - \frac{0{,}059\ 16}{n}\log\underbrace{\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}][Cl^-]}\right)}_{\text{Quociente de reação }(Q)\text{ para a reação líquida}} = E^\circ - \frac{0{,}059\ 16}{n}\log Q \quad (14\text{-}19)$$

A Equação 14-19 é válida em qualquer instante. *No caso especial quando a célula está em equilíbrio, $E = 0$ e $Q = K$, a constante de equilíbrio.* No equilíbrio,

$$0 = E^\circ - \frac{0{,}059\ 16}{n}\log K \quad \Rightarrow \quad E^\circ = \frac{0{,}059\ 16}{n}\log K \quad (14\text{-}20)$$

Determinação de K a partir de E°: $K = 10^{nE^\circ/0{,}059\ 16}$ (a 25°C) (14-21)

Para ir da Equação 14-20 para a 14-21:

$$\frac{0{,}059\ 16}{n}\log K = E^\circ$$
$$\log K = \frac{nE^\circ}{0{,}059\ 16}$$
$$10^{\log K} = 10^{nE^\circ/0{,}059\ 16}$$
$$K = 10^{nE^\circ/0{,}059\ 16}$$

A Equação 14-21 permite determinar a constante de equilíbrio para a reação global da célula eletroquímica a partir do E°.

Um valor positivo de E° significa que $K > 1$ na Equação 14-21, e um valor negativo que $K < 1$. Uma reação é espontânea sob condições-padrão (isto é, quando todas as concentrações de reagentes e produtos são 1 M ou 1 bar) se E° é positivo. Os bioquímicos usam um potencial diferente, chamado de $E^{\circ\prime}$, que é descrito no Boxe 14-1.

Exemplo **Uso de E° para Determinar a Constante de Equilíbrio**

Determine a constante de equilíbrio para a reação $Fe^{3+} + Ag(s) + Cl^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + AgCl(s)$, que é a reação global para célula na Figura 14-8.

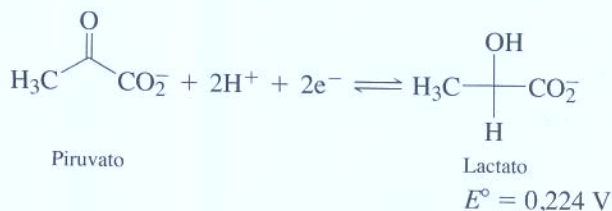
SOLUÇÃO A Equação 14-15 estabelece que $E^\circ = 0{,}549$ V. A constante de equilíbrio é calculada pela Equação 14-21 usando $n = 1$, uma vez que um elétron é transferido em cada meia reação:

Boxe 14-1 Por que os Bioquímicos Usam $E^{\circ\prime}$

Reações redox são essenciais para a vida. Por exemplo, a redução catalisada por enzima do piruvato a lactato é uma etapa na fermentação anaeróbica do açúcar por bactéria:

$$H_3C-C(=O)-CO_2^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3C-CH(OH)-CO_2^-$$

Piruvato — Lactato

$E^\circ = 0{,}224$ V

A mesma reação é responsável pela produção de lactato nos músculos e nos faz sentir fatigados durante exercícios físicos intensos, quando o fluxo de oxigênio não consegue acompanhar a demanda de energia requerida.

O E° se aplica quando as concentrações de reagentes e produtos são 1 M. Para uma reação envolvendo H^+, o E° se aplica quando o pH é 0 (porque $[H^+] = 1$ M e $\log 1 = 0$). Os bioquímicos estudando a energia envolvida na fermentação ou na respiração estão mais interessados em potenciais de redução que se apliquem nas vizinhanças do pH fisiológico, não em pH = 0. Portanto, os bioquímicos usam um potencial formal representado de $E^{\circ\prime}$, que se aplica em pH = 7.

E° se aplica em pH 0
$E^{\circ\prime}$ se aplica em pH 7

Para a conversão de piruvato em lactato, o reagente e o produto são ácidos carboxílicos em pH = 0 e ânions carboxilatos em pH = 7. O valor de $E^{\circ\prime}$ em pH = 7 é −0,190 V, que é bastante diferente de $E^\circ = +0{,}224$ V em pH = 0.

Algarismos significativos em logaritmos e expoentes foram discutidos na Seção 3.2.

$$K = 10^{nE^\circ/0{,}059\,16} = 10^{(1)(0{,}549)/(0{,}059\,16)} = 1{,}9 \times 10^9$$

K tem dois algarismos significativos porque E° tem três casas decimais. Um algarismo de E° é usado para o expoente (9) e os outros dois são deixados para o multiplicador (1,9).

Teste a Você Mesmo Escreva a reação global da célula da Figura 14-6 com dois elétrons em cada meia reação. Determine E° e K. Se você tivesse escrito as meias reações com um elétron, qual seria a constante de equilíbrio? (**Resposta:** $2Ag^+ + H_2(g) \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2H^+$, $E^\circ = 0{,}799$ V, $K = 1{,}0 \times 10^{27}$, 3×10^{13})

Pergunte a Você Mesmo

14-E. **(a)** Escreva as meias reações para a Figura 14-3. Calcule E° e a constante de equilíbrio para a reação global da célula.
(b) A reação do produto de solubilidade do AgBr é $AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$. Use as reações $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$ e $AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$ para calcular o produto de solubilidade do AgBr. Compare o seu resultado com o valor dado no Apêndice A.

14-6 Eletrodos de Referência

Eletrodo indicador: responde à concentração do analito
Eletrodo de referência: mantém um potencial (de referência) fixo.

A tensão da célula na Figura 14-8 responde apenas às mudanças no quociente $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$. Tudo o mais é constante.

Imagine uma solução contendo uma espécie eletroativa cuja concentração desejamos medir. Construímos uma meia célula inserindo um eletrodo (como um fio de platina) na solução para transferir elétrons para a espécie de interesse, ou receber elétrons dessa espécie. Pelo fato de esse eletrodo responder diretamente à concentração do analito ele é chamado de **eletrodo indicador**. O potencial do eletrodo indicador é E_+. Conectamos, então, esta meia célula a uma segunda meia célula por meio de uma ponte salina. A segunda meia célula tem composição fixa, que fornece um potencial constante e conhecido, E_-. Como a segunda meia célula tem um potencial constante, ela é chamada de **eletrodo de referência**. A diferença de potencial da célula ($E = E_+ - E_-$) é a diferença entre o potencial variável que reflete as mudanças na concentração do analito e o potencial de referência constante.

Suponha que você tenha uma solução contendo Fe^{2+} e Fe^{3+}. Se você for esperto, poderá fazer essa solução parte de uma célula cuja diferença de potencial nos diz qual é a concentração relativa dessas espécies – isto é, o valor de $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$. A Figura 14-8 apresenta uma

maneira de fazer isso. Um fio de Pt atua como um eletrodo indicador através do qual o Fe^{3+} pode receber elétrons ou o Fe^{2+} pode perder elétrons. A meia célula da esquerda completa a célula galvânica e tem um potencial constante conhecido.

As duas meias reações foram dadas nas Reações 14-13 e 14-14, e os dois potenciais de eletrodo foram dados nas Equações 14-16 e 14-17. A diferença de potencial da célula é dada pela diferença $E_+ - E_-$:

$$E = E_+ - E_- = \left\{\underset{\substack{\uparrow\\ \text{Constante}}}{E_+^\circ} - 0{,}059\,16 \log \underbrace{\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)}_{\text{A variável de interesse}}\right\} - \{\underbrace{E_-^\circ}_{\text{Constante}} - 0{,}059\,16 \log(\underbrace{[Cl^-]}_{\text{Concentração constante na meia célula}})\}$$

Como $[Cl^-]$ na meia célula da esquerda é constante (fixada pela solubilidade do KCl, com o qual a solução é saturada), a diferença de potencial da célula varia somente quando o quociente $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ se altera.

A meia célula da esquerda na Figura 14-8 pode ser considerada como um *eletrodo de referência*. Podemos desenhar a célula e a ponte salina circundada pela linha tracejada como uma única unidade imersa na solução do analito, como mostrado na Figura 14-9. O fio de Pt é o eletrodo indicador, cujo potencial responde a mudanças no quociente $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$. O eletrodo de referência completa a reação redox e fornece *um potencial constante* para o lado esquerdo do potenciômetro. Variações na diferença de potencial da célula podem ser atribuídas a mudanças no quociente $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$.

Figura 14-9 Outra versão da Figura 14-8. O conteúdo da área circundada pela linha tracejada na Figura 14-8 é considerado agora como um eletrodo de referência imerso na solução do analito.

Eletrodo de Referência de Prata-Cloreto de Prata

A meia célula envolvida pela linha tracejada na Figura 14-8 é denominada **eletrodo de prata-cloreto de prata**. A Figura 14-10 mostra como a meia célula é reconstruída como um eletrodo no interior de um tubo fino de vidro, que pode ser imerso na solução de analito da Figura 14-9. A ponta porosa na base do eletrodo funciona como uma ponte salina. Ela permite que a difusão dos íons entre as soluções no interior e no exterior do eletrodo ocorra com mistura física mínima entre elas. Utilizamos o eletrodo de referência de prata-cloreto de prata ou outros eletrodos de referência porque eles são mais convenientes do que o eletrodo de hidrogênio, que requer o borbulhamento de gás sobre uma superfície catalítica de Pt recém-preparada.

O potencial-padrão de redução para AgCl|Ag é +0,222 V, a 25°C. Se a célula está saturada com KCl, o potencial é +0,197 V. Este é o valor que usaremos para todos os problemas envolvendo o eletrodo de referência AgCl|Ag. A vantagem da solução saturada com KCl é que a concentração do íon cloreto não se altera se um pouco do líquido evapora.

Eletrodo de Ag | AgCl: $\quad AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E^\circ = +0{,}222\ \text{V}$

$$E(\text{KCl saturado}) = +0{,}197\ \text{V}$$

Figura 14-10 Eletrodo de referência de prata-cloreto de prata.

Exemplo Usando um Eletrodo de Referência

Calcule a diferença de potencial da célula na Figura 14-9 quando o eletrodo de referência é um eletrodo de prata-cloreto de prata e $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 10$.

SOLUÇÃO Usamos a Equação 14-22, observando que $E_- = 0{,}197$ V para um eletrodo saturado de prata-cloreto de prata:

$$E = E_+ - E_- = \left\{\underbrace{E_+^\circ}_{0{,}771\ \text{V}} - 0{,}059\,16 \log \underbrace{\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)}_{10}\right\} - \underbrace{0{,}197}_{\text{Potencial do eletrodo de referência}}$$

$$E = \{0{,}712\} - 0{,}197 = 0{,}515\ \text{V}$$

Teste a Você Mesmo Determine a diferença de potencial se $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ aumenta para 100. (**Resposta:** 0,456 V)

Figura 14-11 Eletrodo de calomelano saturado (E.C.S.).

Eletrodo de Referência de Calomelano

O *eletrodo de calomelano*, na Figura 14-11, é baseado na reação

Eletrodo de calomelano: $\frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) + e^- \rightleftharpoons Hg(l) + Cl^-$ $\qquad E° = +0{,}268$ V

Cloreto de mercúrio(I) (calomelano) $\qquad E$(KCl saturado) $= +0{,}241$ V

Se a célula está saturada com KCl, ela é chamada de **eletrodo de calomelano saturado** e o potencial da célula é +0,241 V a 25°C. Este eletrodo é encontrado com tanta frequência que é abreviado como **E.C.S.**

Conversões de Potencial entre Diferentes Escalas de Referência

Algumas vezes é necessário converter potenciais entre escalas de referência diferentes. Se um eletrodo tem um potencial de –0,461 V em relação a um eletrodo de calomelano, qual é o seu potencial em relação a um eletrodo de prata-cloreto de prata? Qual seria o potencial em relação a um eletrodo-padrão de hidrogênio?

Para responder a essas questões a Figura 14-12 mostra as posições dos potenciais dos eletrodos de calomelano e de prata-cloreto de prata em relação ao eletrodo-padrão de hidrogênio. O ponto A, distante –0,461 V do E.C.S., está afastado –0,417 V do eletrodo prata-cloreto de prata e –0,220 V em relação ao E.P.H. O que podemos dizer a respeito do ponto B, cujo potencial é de +0,033 V em relação ao eletrodo de prata-cloreto de prata? Ele está distante –0,011 V em relação ao potencial do E.C.S. e +0,230 V do E.P.H. Com esse diagrama em mente, podemos converter potenciais de uma escala para outra.

Figura 14-12 Convertendo potenciais de uma escala de referência em outra.

Pergunte a Você Mesmo

14-F. **(a)** Determine a razão $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ para a célula na Figura 14-9 se o potencial medido é 0,703 V.

(b) Converta os potenciais dados a seguir. Os eletrodos de referência de Ag|AgCl e de calomelano estão saturados com KCl.

(i) 0,523 V contra E.P.H. =? contra Ag|AgCl

(ii) 0,222 V contra E.C.S. =? contra E.P.H.

Equações Importantes

Definições

Agente oxidante – recebe elétrons
Agente redutor – doa elétrons
Anodo – onde ocorre oxidação
Catodo – onde ocorre redução

Relação entre carga e número de mols	$q = nF$ q = carga elétrica (coulombs) n = número de mols de elétrons F = Constante de Faraday
Relação entre trabalho e diferença de potencial	Trabalho = Eq E = Diferença de potencial através da qual q é deslocada
Potencial-padrão	Medido com a célula E.P.H.‖meia reação de interesse, onde E.P.H. é o eletrodo padrão de hidrogênio e todos os reagentes na meia célula da direita estão em seus estados-padrão (= 1 M, 1 bar, sólidos puros e líquidos puros)
Equação de Nernst	Para a meia reação $aA + ne^- \rightleftharpoons bB$ $E = E^\circ - \frac{0,059\,16}{n} \log \left(\frac{[B]^b}{[A]^a}\right)$ (a 25°C)
Diferença de potencial da célula completa	$E = E_+ - E_-$ E_+ = potencial do eletrodo ligado ao terminal + do medidor E_- = potencial do eletrodo ligado ao terminal – do medidor
E° para a reação global da célula	$E = E^\circ_+ - E^\circ_-$ E°_+ = potencial-padrão para a meia reação na célula ligada ao terminal + do medidor E°_- = potencial-padrão para a meia reação na célula ligada ao terminal – do medidor
Determinação de K a partir de E°	$K = 10^{nE^\circ/0,059\,16}$ n = número de e^- na meia reação

Termos Importantes

agente oxidante
agente redutor
ampère
anodo
catodo
célula galvânica
constante de Faraday
corrente
coulomb
eletrodo
eletrodo de calomelano saturado (E.C.S.)
eletrodo de prata-cloreto de prata
eletrodo de referência
eletrodo indicador
eletrodo-padrão de hidrogênio (E.P.H.)
eletrólise
equação de Nernst
espécie eletroativa
oxidação
oxidante
ponte salina
potencial elétrico
potencial formal
potencial-padrão de redução
reação redox
redução
redutor
volt

Problemas

14-1. **(a)** Explique a diferença entre carga elétrica (q, coulombs), corrente elétrica (I, ampères) e potencial elétrico (E, volts).
(b) Quantos elétrons existem em 1 coulomb?
(c) Quantos coulombs existem em 1 mol de carga?

14-2. **(a)** Identifique o agente oxidante e o agente redutor entre os seguintes reagentes e escreva a meia reação balanceada correspondente a cada um deles.

$$\underset{\text{Ditionita}}{2S_2O_4^{2-}} + \underset{\text{Íon telurito}}{TeO_3^{2-}} + 2OH^- \rightleftharpoons \underset{\text{Íon sulfito}}{4SO_3^{2-}} + Te(s) + H_2O$$

(b) Quantos coulombs de carga passam do agente redutor para o oxidante, quando 1,00 g de Te é depositado?
(c) Se Te é formado a uma velocidade de 1,00 g/h, quanto de corrente flui na reação?

14-3. No experimento de remediação descrito na abertura do capítulo, 2400 L de emulsão contendo ~480 kg de Fe(0) consumiram 17 kg de tricloroeteno em 5 meses.
(a) Identifique o agente oxidante e o agente redutor na reação (não balanceada) $Fe + C_2HCl_3 \rightarrow Fe^{2+} + C_2H_4 + Cl^-$. Escreva a meia reação balanceada para cada um deles, usando H_2O e H^+ para completar o balanceamento. Escreva a reação global balanceada.
(b) Que porcentagem de Fe injetado foi utilizado por essa reação em 5 meses?
(c) Qual o valor da corrente que flui entre os reagentes se o tricloroeteno reage a uma velocidade constante de 17 kg/150 dias?

14-4. Os íons hidrogênio podem realizar trabalho útil numa célula viva (tal como a síntese da molécula de ATP que fornece energia para outras sínteses químicas) quando eles passam de uma região de potencial elevado para uma de potencial mais baixo. Quanto trabalho, em joules, pode ser realizado quando 1,00 μmol de H^+ cruza uma membrana, indo de um potencial de +0,075 V para um potencial de −0,090 V (isto é, através de uma diferença de potencial de 0,165 V)?

14-5. A velocidade basal de consumo de O_2, para uma pessoa de 70 kg, é de cerca de 16 mol de O_2/dia. Esse O_2 oxida o alimento e é reduzido a H_2O, fornecendo energia para o organismo:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

(a) Essa velocidade de respiração corresponde a que corrente (em ampères = C/s)? (A corrente elétrica é definida pelo fluxo de elétrons do alimento para o O_2.)

(b) Quando os elétrons migram da molécula de NADH para o O_2 eles experimentam uma queda de potencial de 1,1 V. Quanto de trabalho, em joules, pode ser realizado por 16 mol de O_2?

14-6. Desenhe uma figura da seguinte célula eletroquímica.

$$Pt(s) \mid Hg(l) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid KCl(aq) \parallel ZnCl_2(aq) \mid Zn(s)$$

Escreva a reação de oxidação para a meia célula da esquerda e a de redução para a meia célula da direita.

14-7. Redesenhe a célula na Figura 14-6, mostrando o KNO_3 na ponte salina. Observando o sentido do fluxo dos elétrons pelo circuito, mostre o que ocorre com cada um dos reagentes e produtos em cada meia célula e na ponte salina. Mostre a reação que ocorre em cada eletrodo. Ao completar esse exercício você entenderá o que ocorre na célula.

14-8. Suponha que as concentrações de NaF e KCl sejam ambas iguais a 0,10 M na célula

$$Pb(s) \mid PbF_2(s) \mid F^-(aq) \parallel Cl^-(aq) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$$

(a) Usando as meias reações $2AgCl(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2Cl^-$ e $PbF_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + 2F^-$, calcule a diferença de potencial da célula.

(b) Agora calcule a diferença de potencial da célula usando as reações $2Ag^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s)$ e $P^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$ e também o K_{ps} para o AgCl e o PbF_2 (veja o Apêndice A).

14-9. Considere um circuito no qual a meia célula da esquerda foi preparada pela imersão de um fio de Pt num béquer contendo uma mistura equimolar de Cr^{2+} e Cr^{3+}. A meia célula da direita contém um bastão de Tl imerso em solução 1,00 M de $TlClO_4$.

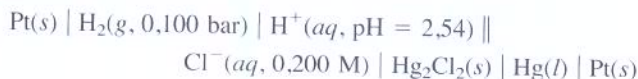
(a) Use a notação de barras para descrever essa célula.

(b) Determine o potencial de cada meia célula e calcule a diferença de potencial da célula.

(c) Desenhe um diagrama como o da Figura 14-7 para essa célula. Quando os eletrodos são conectados por uma ponte salina e um fio, qual dos terminais (Pt ou Tl) será o anodo?

(d) Escreva a reação global espontânea da célula.

14-10. Considere a célula

$$Pt(s) \mid H_2(g, 0{,}100 \text{ bar}) \mid H^+(aq, pH = 2{,}54) \parallel Cl^-(aq, 0{,}200 \text{ M}) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid Hg(l) \mid Pt(s)$$

(a) Escreva a reação de redução e a equação de Nernst para cada meia célula e determine o potencial de cada uma delas. Para a meia reação do Hg_2Cl_2, $E° = 0{,}268$ V.

(b) Desenhe um diagrama como o da Figura 14-7 para essa célula. Qual meia célula é o anodo?

(c) Determine E para a reação global da célula. Pelo sinal de E, indique em que eletrodo, no da direita ou no da esquerda, ocorrerá a redução.

14-11. (a) Calcule a diferença de potencial da célula (E e não $E°$) e indique em que sentido os elétrons passarão pelo potenciômetro na Figura 14-5. Escreva a reação global espontânea da célula.

(b) Desenhe um diagrama como o da Figura 14-7 para essa célula. Qual será o caminho percorrido pelos elétrons?

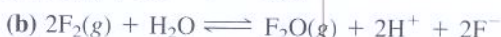
(c) A meia célula da esquerda foi carregada com 14,3 mL de $Br_2(l)$ (massa específica = 3,12 g/mL). O eletrodo de alumínio contém 12,0 g de Al. Que elemento, Br_2 ou Al, é o reagente limitante nessa célula? (Isto é, que reagente deverá ser totalmente consumido?)

(d) Se a célula de algum modo opera em condições sob as quais produz uma diferença de potencial elétrico constante de 1,50 V, quanto trabalho elétrico terá sido realizado quando 0,231 mL de $Br_2(l)$ tiverem sido consumidos?

(e) Se a corrente for de $2{,}89 \times 10^{-4}$ A, com que velocidade (gramas por segundo) o Al(s) é dissolvido?

14-12. Calcule o $E°$ e o K para cada uma das seguintes reações:

(a) $Cu(s) + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Cu^+$

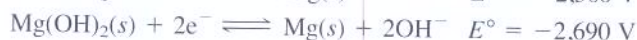
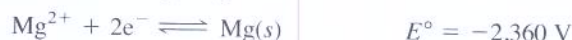
(b) $2F_2(g) + H_2O \rightleftharpoons F_2O(g) + 2H^+ + 2F^-$

14-13. Em células de combustível[8] usadas nos voos Apollo para a Lua, $H_2(g)$ é oxidado a $H_2O(l)$ em um catodo catalítico e $O_2(g)$ é reduzido a $H_2O(g)$ num anodo catalítico.

(a) Escreva as meias reações e a reação global. Determine a diferença de potencial da célula se o H_2 e o O_2 estiverem presentes ambos a 1 bar, o pH do compartimento do catodo for 0 e o pH do compartimento do anodo for 14.

(b) Determine a constante de equilíbrio da reação global e escreva a expressão da constante de equilíbrio em termos das concentrações de reagentes e produtos.

(c) Se a célula produz uma corrente constante de 10,0 A, em quantos dias serão consumidos 1,00 kg de H_2? Quantos quilogramas de O_2 serão consumidos no mesmo tempo?

14-14. Partindo das seguintes meias reações, calcule o produto de solubilidade do $Mg(OH)_2$.

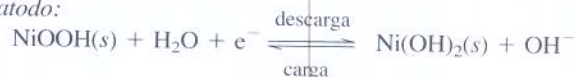
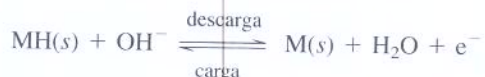
$$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s) \qquad E° = -2{,}360 \text{ V}$$
$$Mg(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s) + 2OH^- \qquad E° = -2{,}690 \text{ V}$$

14-15. Escolha meias reações do Apêndice C para calcular a constante de formação para a reação Ca^{2+} + acetato$^-$ $\rightleftharpoons$ Ca(acetato)$^+$. Determine o valor de K_f.

14-16. Uma bateria recarregável de níquel-hidreto metálico, usada nos primeiros computadores pessoais portáteis, tem seu funcionamento baseado nas seguintes reações:

Catodo:

$$NiOOH(s) + H_2O + e^- \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descarga}}{\rightleftharpoons}} Ni(OH)_2(s) + OH^-$$

Anodo:

$$MH(s) + OH^- \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descarga}}{\rightleftharpoons}} M(s) + H_2O + e^-$$

O material usado no anodo, MH, é um hidreto metálico cujo metal pode ser um dos vários metais de transição ou uma liga metálica de terras raras. Explique por que o potencial dessa célula permanece praticamente constante durante todo o seu ciclo de descarga.

14-17. A célula no Pergunte a Você Mesmo 14-B(b) contém soluções de $Fe(CN)_6^{4-}$ 1,3 mM, $Fe(CN)_6^{3-}$ 4,9 mM, $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ 1,8 mM e $S_2O_3^{2-}$ 55 mM.

(a) Determine a constante de equilíbrio da reação global.

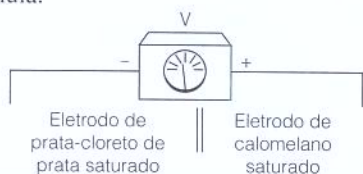
(b) Determine a diferença de potencial da célula e diga se o Ag(s) é oxidado ou reduzido durante a reação espontânea da célula.

14-18. Partindo dos potenciais-padrão de redução do $Br_2(aq)$ e $Br_2(l)$ no Apêndice C, calcule a solubilidade do Br_2 em água a 25 °C. Expresse sua resposta em g/L.

14-19. Uma solução contém IO_3^- 0,010 0 M IO_3^-,0,010 0 M I_3^- 1,00 × 10^{-4} M e um tampão de pH 6. Considere as reações

$$2IO_3^- + I^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons I_3^- + 6H_2O \quad E° = 1{,}210 \text{ V}$$
$$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^- \quad E° = 0{,}535 \text{ V}$$

(a) Escreva uma reação global balanceada que pode ocorrer nessa solução.
(b) Calcule o $E°$ e o K para a reação.
(c) Calcule o E para as condições dadas.
(d) Em que valor de pH as concentrações de IO_3^-, I^- e I_3^- dadas acima estariam em equilíbrio?

14-20. (a) Escreva as meias reações para os eletrodos de referência de prata-cloreto de prata e de calomelano.
(b) Faça a previsão da diferença de potencial da seguinte célula:

14-21. (a) Determine o potencial da meia célula (contra E.P.H.) Pt|VO^{2+} (0,050 M), VO_2^+ (0,025 M), pH 2,00.
(b) Qual seria a diferença de potencial da célula E.C.S.||VO^{2+} (0,050 M), VO_2^+ (0,025 M), pH 2,00|Pt?

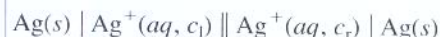
14-22. Converta os seguintes potenciais. Os eletrodos de referência de Ag|AgCl e de calomelano estão saturados com KCl.
(a) −0,111 V contra Ag|AgCl = ? contra E.P.H.
(b) 0,023 V contra Ag|AgCl = ? contra E.C.S.
(c) −0,023 V contra E.C.S. = ? contra Ag|AgCl

14-23. Suponha que o eletrodo de prata-cloreto de prata na Figura 14-8 seja substituído pelo eletrodo de calomelano saturado. Calcule a diferença de potencial da célula quando $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 2{,}5 \times 10^{-3}$.

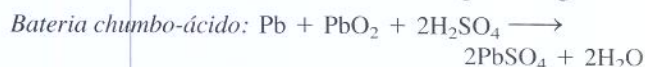
14-24. O potencial formal de redução para $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ em $HClO_4$ 1 M é 0,73 V. O potencial formal de redução para o complexo LFe(III) + $e^- \rightleftharpoons$ LFe(II) (onde L é o quelato desferrioxamina B do Boxe 13-1) é −0,48 V.[9] O que esses valores de potencial dizem sobre a estabilidade relativa dos complexos LFe(III) e LFe(II)?

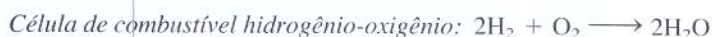
Como Você Faria?

14-25. Uma *célula de concentração* possui a mesma meia reação em ambas as meias células, porém a concentração de um reagente ou produto é diferente nas meias células. Considere a célula

$$Ag(s) \mid Ag^+(aq, c_l) \parallel Ag^+(aq, c_r) \mid Ag(s)$$

onde c_l é a concentração de Ag^+ na meia célula da esquerda e c_r é a concentração de Ag^+ na meia célula da direita.
(a) Escreva a equação de Nernst para a célula, mostrando como a diferença de potencial da célula depende das concentrações c_l e c_r. Qual é a diferença de potencial da célula esperada quando $c_l = c_r$?
(b) A *constante de formação* é a constante de equilíbrio para a reação de um metal com um ligante: $M + L \rightleftharpoons ML$. Proponha um método para medir constantes de formação de complexos de prata usando uma célula de concentração.[10] Crie um exemplo hipotético para predizer que diferença de potencial seria observada.

14-26. Uma medida da capacidade de uma bateria é quanta eletricidade ela pode produzir por quilograma de reagentes. A quantidade de eletricidade poderia ser medida em coulombs, mas é costumeiramente medida em ampere · hora, onde 1 A · h fornece 1 A por 1 h. Então, se 0,5 kg de reagentes pode gerar 3 A · h, a capacidade de armazenamento seria 3 A · h/0,5 kg = 6 A · h/kg. Compare, em termos de A · h/kg, as capacidades de uma bateria de carro convencional de chumbo-ácido com a de uma célula de combustível hidrogênio-oxigênio.

Bateria chumbo-ácido: $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$

MF dos reagentes = 207,2 + 239,2 + 2 × 98,079 = 642,6

Célula de combustível hidrogênio-oxigênio: $2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$

MF dos reagentes = 36,031

Notas e Referências

1. Para um experimento para estudantes, veja B. A. Balko e P. G. Tratnyek, "A Discovery-Based Experiment Illustrating How Iron Metal Is Used to Remediate Contaminated Groundwater", *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 1661.

2. A citação sobre Faraday foi feita por Lady Pollock e citada em J. Kendall, *Great Discoveries by Young Chemists* (New York: Thomas Y. Crowell Co., 1953, p. 63).

3. Para demonstrações de meias células, ver J. D. Ciparick, *J. Chem. Ed.*, **1991**, *68*, 247 e P.-O. Eggen, T. Grønneberg e L. Kvittengen, *J. Chem. Ed.*, **2006**, *83*, 1201.

4. L. P. Silverman e B. B. Bunn, *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, 309.

5. J. Hamilton, *A Life of Discovery: Michael Faraday, Giant of the Scientific Revolution* (New York: Random House, 2004, p. 258-260).

6. K. Rajeshawar e J. G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry* (San Diego: Academic Press, 1977).

7. Para um experimento de medição de duração de baterias, veja M. J. Smith e C. A. Vincent, *J. Chem. Ed.*, **2002**, *79*, 851.

8. Para construir uma célula de combustível de metanol/oxigênio para demonstração, veja O. Zerbinati, *J. Chem. Ed.*, **2002**, *79*, 829.

9. I. Spasojević, S. K. Armstrong, T. J. Brickman e A. L. Crumbliss, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 449.

10. Para um experimento para estudantes utilizando células de concentração para medição de constantes de formação, veja M. L. Thompson e L. J. Kateley, *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 95.

Leitura Suplementar

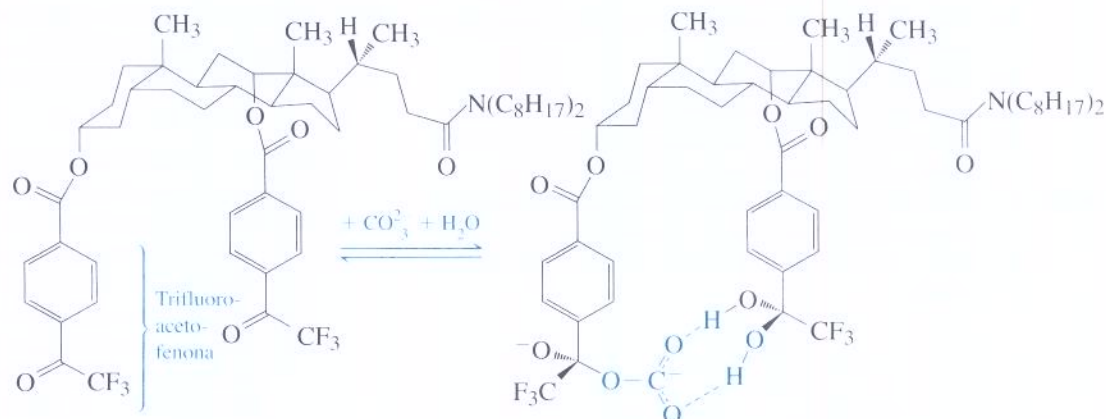
A. Hamnett, C. H. Hamann, and W. Vielstich, *Electrochemistry* (New York: Wiley, 1998).

K. Rajeshwar and J. G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry* (San Diego: Academic Press, 1997).

Z. Galus, *Fundamentals of Electrochemical Analysis* (New York: Ellis Horwood, 1994).

M. A. Brett and A. M. O. Brett, *Electrochemistry* (Oxford: Oxford University Press, 1993).

H. B. Oldham and J. C. Myland, *Fundamentals of Electrochemical Science* (San Diego: Academic Press, 1993).

Medida do Carbonato na Água do Mar com um Eletrodo Íon-Seletivo

Uma "pinça molecular" que se liga ao íon carbonato é o componente-chave de um eletrodo íon-seletivo usado para medir o carbonato na água do mar. Há uma forte evidência de que o carbonato se liga a ambos os braços da pinça, mas o modo exato de ligação mostrado aqui é especulativo.

É importante monitorar a distribuição do CO_2 dissolvido no oceano para compreender o papel dos oceanos como captores do CO_2 produzido pela queima de combustíveis fósseis. Os eletrodos íon-seletivos descritos neste capítulo são simples e convenientes para esse propósito, mas eles devem discriminar entre CO_3^{2-} e as elevadas concentrações de Cl^- no oceano. A chave para um eletrodo íon-seletivo é uma membrana que se liga ao analito de forma específica, reversível e rápida.

O ligante bidentado mostrado acima, desenvolvido após anos de síntese e avaliação cuidadosas, possui dois grupos trifluoroacetofenona que se ligam seletivamente ao íon CO_3^{2-}. A resposta de um eletrodo feito com este ligante é 10^7 vezes maior para $[CO_3^{2-}]$ do que para $[Cl^-]$. A tabela mostra que o eletrodo íon-seletivo fornece a mesma resposta de dois outros métodos. A vantagem do eletrodo íon-seletivo é que ele dá uma resposta direta quando colocado na água do oceano. Por outro lado, um sensor do gás CO_2 requer ajuste do pH da amostra de água, e a titulação do CO_3^{2-} é tediosa.

Carbonato total na água do Mar Amarelo próxima à Coreia

Método	Carbonato total (mmol/kg água do mar)*
Eletrodo íon-seletivo	1,94 ± 0,03 (15 medidas)
Sensor de CO_2	1,93 ± 0,01 (3 medidas)
Titulação potenciométrica (pH)	1,95 ± 0,04 (8 medidas)

*Carbonato total = $[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] + [CO_2(aq)]$

FONTE: Y. S. Choi, L. Lvova, J. H. Shin, S. H. Oh, C. S. Lee, B. H. Kim, G. S. Cha, and H. Nam, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 2435; H. J. Lee, I. J. Yoon, H.-J. Pyun, G. S. Cha, and H. Nam, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 4694.

CAPÍTULO 15

Medidas com Eletrodos

Um paciente em estado de saúde crítico é conduzido para o setor de emergência, e o médico precisa rapidamente obter informações químicas sobre o sangue do paciente para ajudá-lo a estabelecer um diagnóstico e iniciar o tratamento. Os analitos na Tabela 15-1, que são parte integrante do perfil químico de monitoramento do sangue de pacientes em estado de saúde crítico, podem ser determinados por meios eletroquímicos. Os eletrodos íon-seletivos, introduzidos neste capítulo, são os escolhidos para as determinações de Na^+, K^+, Cl^-, pH e P_{CO_2}. O teste conhecido nos Estados Unidos como "Chem 7" é responsável por mais de 70% de todos os testes realizados em laboratório nos hospitais americanos. Esse teste determina Na^+, K^+, Cl^-, CO_2 total, glicose, ureia e creatinina, sendo os quatro primeiros por meio de eletrodos íon-seletivos. O uso de medidas de diferença de potencial elétrico para obter informações químicas é chamado de **potenciometria**.

Tabela 15-1 Parâmetros de monitoramento de pacientes em estado crítico

Função	Analito
Condução	K^+, Ca^{2+}
Contração	Ca^{2+}, Mg^{2+}
Nível de energia	Glicose, P_{O_2} lactato, hematócrito
Ventilação	P_{O_2}, P_{CO_2}
Perfusão	Lactato, % de SO_2, hematócrito
Ácido-base	pH, P_{CO_2}, HCO_3^-
Osmolalidade	Na^+, glicose
Balanço de eletrólitos	Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}
Função renal	Ureia do sangue, nitrogênio, creatinina

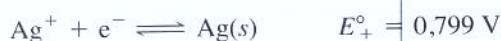
FONTE: C. C. Young, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 177.

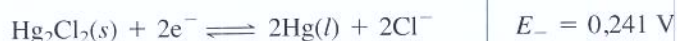
15-1 O Eletrodo Indicador de Prata

No Capítulo 14 aprendemos que a diferença de potencial de uma célula eletroquímica depende das concentrações das espécies na célula. Vimos que algumas células podem ser divididas em um *eletrodo de referência*, que fornece um potencial elétrico constante, e um *eletrodo indicador*, cujo potencial varia de acordo com a concentração do analito.

Eletrodos indicadores de platina, ouro e carbono, quimicamente inertes, são frequentemente utilizados para conduzir elétrons para espécies em solução ou a partir de espécies em solução. Em contraste com os elementos quimicamente inertes, a prata participa da reação $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$.

A Figura 15-1 mostra como um eletrodo de prata pode ser usado em conjunto com um eletrodo de referência de calomelano saturado para medir $[Ag^+]$ durante a titulação de íons haleto com Ag^+ (como mostrado nas Figuras 6-4 e 6-5). A reação no eletrodo indicador de prata é

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^\circ_+ = 0{,}799 \text{ V}$$

e a reação na meia célula de referência é

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^- \qquad E_- = 0{,}241 \text{ V}$$

O potencial da meia célula de referência (E_-, não E°_-) é constante e igual a 0,241 V porque a $[Cl^-]$ é fixada pela concentração da solução saturada de KCl. Portanto, a equação de Nernst para a célula inteira é

E_- = potencial do eletrodo de referência com concentrações reais na célula de referência

E°_- = potencial-padrão da meia reação de referência quando todas as espécies estão em suas condições-padrão (sólido puro, líquido puro, 1 M ou 1 bar)

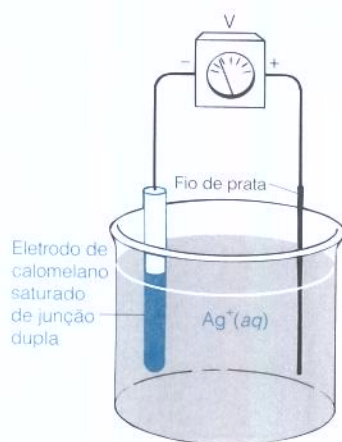



Figura 15-1 Eletrodos de prata e calomelano usados para medir Ag^+ em uma solução. O eletrodo de calomelano tem uma junção dupla, semelhante àquela na Figura 15-3. O compartimento externo do eletrodo é preenchido com KNO_3, de modo que não há nenhum contato direto entre a solução de KCl no compartimento interno e o Ag^+ no béquer.

$$E = E_+ - E_- = \underbrace{\left\{0{,}799 - 0{,}059\ 16 \log \frac{1}{[Ag^+]}\right\}}_{\text{Potencial do eletrodo indicador de Ag | Ag}^+} - \underbrace{\{0{,}241\}}_{\text{Potencial constante do eletrodo de referência, E.C.S.}}$$

Observando que log $(1/[Ag^+]) = -\log[Ag^+]$, reescrevemos a expressão precedente como

$$E = 0{,}558 + 0{,}059\ 16 \log[Ag^+] \quad (15\text{-}1)$$

A diferença de potencial varia de 0,059 16 V (a 25°C) para cada variação de 10 vezes na $[Ag^+]$.

O experimento na Figura 6-4 empregou um eletrodo indicador de prata e um eletrodo de referência de *vidro*. O eletrodo de vidro responde ao pH da solução, que é mantido constante por meio de um tampão. Desse modo, o eletrodo de vidro apresenta um potencial constante.

Titulação de um Íon Haleto com Ag^+

Consideremos agora como a concentração de Ag^+ varia durante a titulação de I^- com Ag^+, como mostrado na Figura 6-5*b*. A reação de titulação é

$$Ag^+ + I^- \longrightarrow AgI(s) \qquad K = \frac{1}{K_{ps}} = \frac{1}{8{,}3 \times 10^{-17}}$$

Se você monitorasse a reação com eletrodos de prata e de calomelano, você poderia usar a Equação 15-1 para registrar a diferença de potencial esperada a cada ponto na titulação.

Em qualquer ponto antes do ponto de equivalência (V_e) existe um excesso conhecido de I^-, o que nos permite calcular $[Ag^+]$:

Quando se adiciona Ag^+ à solução de I^-:

- antes do V_e existe um excesso conhecido de I^-: $[Ag^+] = K_{ps}/[I^-]$
- no V_e, $[Ag^+] = [I^-] = \sqrt{K_{ps}}$
- após o V_e existe um excesso conhecido de Ag^+

Antes do V_e:
$$K_{ps} = [Ag^+][I^-] \Rightarrow [Ag^+] = K_{ps}/[I^-] \quad (15\text{-}2)$$

No ponto de equivalência, a quantidade de Ag^+ adicionada é exatamente igual à concentração de I^- que estava originalmente presente. Podemos imaginar que $AgI(s)$ se forma estequiometricamente, e uma diminuta quantidade se redissolve:

No V_e:
$$K_{ps} = \underset{x}{[Ag^+]}\underset{x}{[I^-]} \Rightarrow [Ag^+] = [I^-] = \sqrt{K_{ps}} \quad (15\text{-}3)$$

Além do ponto de equivalência a quantidade de Ag^+ em excesso adicionada da bureta é conhecida, e a concentração é simplesmente

Depois do V_e:
$$[Ag^+] = \frac{\text{número de mols de } Ag^+ \text{ em excesso}}{\text{volume total da solução}} \quad (15\text{-}4)$$

Exemplo **Titulação de Precipitação Potenciométrica**

20,00 mL de uma solução contendo KI 0,1004 M foram titulados com $AgNO_3$ 0,0845 M, por meio da célula da Figura 15-1. Calcule o potencial nos volumes $V_{Ag^+} = 15{,}00$, V_e e 25,00 mL.

SOLUÇÃO A reação de titulação é $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI(s)$, e o volume de equivalência é

$$\underbrace{(V_e\,(\text{mL}))(0{,}084\ 5\ \text{M})}_{\text{mmol de Ag}^+} = \underbrace{(20{,}00\ \text{mL})(0{,}100\ 4\ \text{M})}_{\text{mmol de I}^-} \Rightarrow V_e = 23{,}76\ \text{mL}$$

15,00 mL: começamos com (20,00 mL)(0,100 4 M) = 2,008 mmols de I^-, e adicionamos (15,00 mL)(0,084 5 M) = 1,268 mmol Ag^+. A concentração de I^- que não reagiu é

$$[I^-] = \frac{(2,008 - 1,268)\ \text{mmol}}{(20,00 + 15,00)\ \text{mL}} = 0,021\ 1\ \text{M}$$

A concentração de Ag^+ em equilíbrio com o AgI sólido é, então,

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[I^-]} = \frac{8,3 \times 10^{-17}}{0,021\ 1\ \text{M}} = 3,9 \times 10^{-15}\ \text{M}$$

O potencial da célula é calculado por meio da Equação 15-1:

$$E = 0,558 + 0,059\ 16\ \log(3,9 \times 10^{-15}) = -0,294\ \text{V}$$

Em V_e: a Equação 15-3 nos diz que $[Ag^+] = \sqrt{K_{ps}} = 9,1 \times 10^{-9}$ M, portanto

$$E = 0,558 + 0,059\ 16\ \log(9,1 \times 10^{-9}) = 0,082\ \text{V}$$

25,00 mL: agora, existe um excesso de 25,00 – 23,76 = 1,24 mL de $AgNO_3$ 0,084 5 M em um volume total de 45,00 mL.

$$[Ag^+] = \frac{(1,24\ \text{mL})(0,084\ 5\ \text{M})}{45,00\ \text{mL}} = 2,33 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

e a diferença de potencial da célula é

$$E = 0,558 + 0,059\ 16\ \log(2,33 \times 10^{-3}) = 0,402\ \text{V}$$

Teste a Você Mesmo Determine o potencial quando V_{Ag^+} = 20,00 e 30,00 mL. (**Resposta:** –0,294 e 0,441 V)

Figura 15-2 Curva de titulação calculada para a adição de Ag^+ 0,084 5 M a I^- 0,100 4 M usando a célula da Figura 15-1.

A diferença de potencial na Figura 15-2 muda muito pouco antes do ponto de equivalência porque a concentração de Ag^+ é muito baixa e relativamente constante até o esgotamento dos íons I^-. Quando o íon I^- for consumido $[Ag^+]$ aumenta bruscamente, o mesmo acontecendo com o potencial. A Figura 15.2 é o inverso da curva *b* da Figura 6-5. A razão é que na Figura 15-1 o eletrodo indicador está conectado ao terminal *positivo* do potenciômetro. Na Figura 6-4, o eletrodo indicador está conectado ao terminal *negativo* porque o eletrodo de vidro de pH se encaixa unicamente no terminal positivo do medidor. Além de suas polaridades opostas, os potenciais nas Figuras 15-2 e 6-5 são diferentes porque cada experimento emprega um eletrodo de referência diferente.

Eletrodo de Referência de Junção Dupla

Se tentarmos titular I^- com Ag^+ usando a célula na Figura 15-1 a solução de KCl escoará lentamente para o béquer de titulação a partir da ponta porosa na base do eletrodo de referência (Figura 14-11). O íon Cl^- introduz um erro de titulação porque ele consome Ag^+. O *eletrodo de referência de junção dupla* na Figura 15-3 evita que a solução do eletrólito interno escoe diretamente para o recipiente da titulação.

A Demonstração 15-1 emprega um par de eletrodos para monitorar uma bela e impressionante reação química.

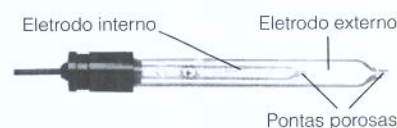



Figura 15-3 O eletrodo de referência de junção dupla apresenta um eletrodo interno idêntico aos das Figuras 14-10 e 14-11. O compartimento externo é preenchido com um eletrólito como KNO_3, que é compatível com a solução do analito. O eletrólito KCl do eletrodo interno passa lentamente para o eletrodo externo, de sorte que o eletrólito externo deve ser trocado periodicamente. [Cortesia de Fisher Scientific, Pittsburgh, PA].

Pergunte a Você Mesmo

15-A. Considere a titulação de 40,0 mL de NaCl 0,050 0 M com $AgNO_3$ 0,200 M, usando a célula na Figura 15-1. O volume de equivalência é V_e = 10,0 mL.

(a) Antes de se chegar a V_e existe um excesso conhecido de Cl^-. Encontre a $[Cl^-]$ para os seguintes volumes de prata adicionada: V_{Ag^+} = 0,10, 2,50, 5,00, 7,50 e 9,90 mL. A partir da $[Cl^-]$, use K_{ps} do AgCl para encontrar $[Ag^+]$ para cada volume.

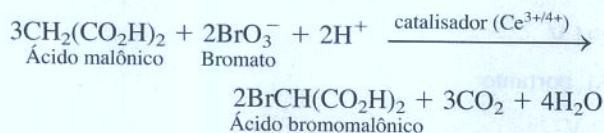
(b) Encontre $[Cl^-]$ e $[Ag^+]$ em $V_{Ag^+} = V_e$ = 10,0 mL.

(c) Após V_e existe um excesso conhecido de Ag^+. Encontre $[Ag^+]$ em V_{Ag^+} = 10,10 e 12,00 mL.

(d) Encontre o potencial da célula em cada volume citado em (a) – (c), e faça um gráfico da curva de titulação.

Demonstração 15-1 Potenciometria com uma Reação Oscilante

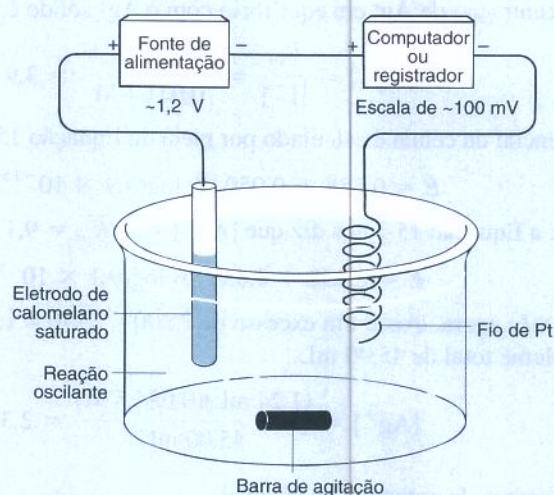
Os princípios da potenciometria são ilustrados de maneira fascinante pelas *reações oscilantes*, em que as concentrações oscilam entre valores altos e baixos. Um exemplo é a reação de Belousov-Zhabotinskii:

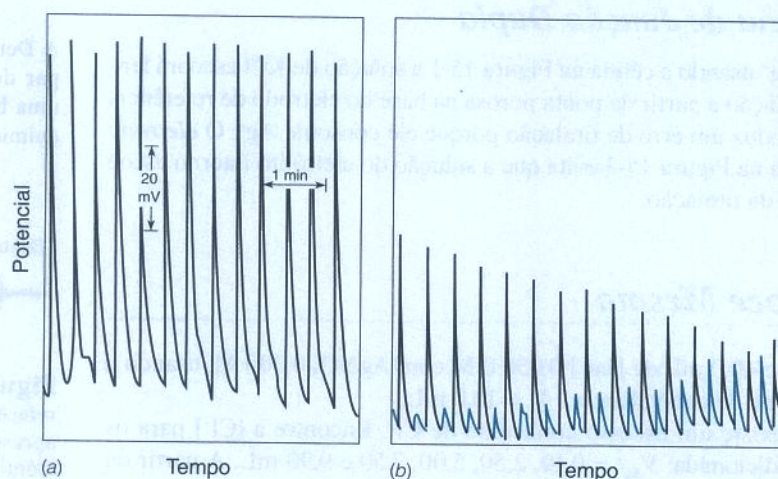
$$\underset{\text{Ácido malônico}}{3CH_2(CO_2H)_2} + \underset{\text{Bromato}}{2BrO_3^-} + 2H^+ \xrightarrow{\text{catalisador } (Ce^{3+/4+})} \underset{\text{Ácido bromomalônico}}{2BrCH(CO_2H)_2} + 3CO_2 + 4H_2O$$

Durante esta reação a razão $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$ oscila de 10 a 100 vezes. Quando a concentração do Ce^{4+} é alta, a solução é amarela. Quando o Ce^{3+} predomina, a solução é incolor.

Para começar o espetáculo, misture as seguintes soluções em um béquer de 300 mL:

160 mL de H_2SO_4 1,5 M
40 mL de ácido malônico 2 M
30 mL de $NaBrO_3$ 0,5 M (ou solução saturada de $KBrO_3$)
4 mL de solução saturada de sulfato cérico amoniacal, $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$

Após um período de indução de 5 a 10 min com agitação magnética, as oscilações podem ser iniciadas pela adição de 1 mL da solução de sulfato cérico amoniacal. A reação é um tanto temperamental, e pode precisar de mais Ce^{4+} e mais um período de 5 min para dar início às oscilações.

Monitore o valor da razão $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$ usando eletrodos de platina e calomelano. Você deve ser capaz de escrever as reações da célula e uma equação de Nernst para este experimento.

Dispositivo usado para monitorar as concentrações relativas de $[Ce^{3+}]$ e $[Ce^{4+}]$ em uma reação oscilante. [George Rossman, California Institute of Technology.]

No lugar de um potenciômetro (um medidor de pH), usamos um computador para um registro permanente das oscilações. O potencial oscila numa faixa de ~100 mV centrado próximo a ~1,2 V, de modo que o potencial da célula deve ser compensado por uma fonte externa de ~1,2 V. Na figura a seguir a curva (*a*) mostra o que é normalmente observado. O potencial varia rapidamente durante a mudança abrupta de incolor para amarelo, e gradualmente durante a mudança suave do amarelo para o incolor. A curva (*b*) mostra dois ciclos diferentes superpostos na mesma solução.

15-2 O que É um Potencial de Junção?

Sempre que duas soluções eletrolíticas diferentes estão em contato surge uma diferença de potencial, chamada de **potencial de junção**, em suas interfaces. Esse pequeno e desconhecido potencial (normalmente da ordem de poucos milivolts) se desenvolve em cada uma das pontas de uma ponte salina, que conecta duas meias-células. *O potencial de junção impõe uma limitação fundamental à exatidão das medidas potenciométricas que são feitas diretamente*, pois, em condições normais, não sabemos a contribuição de uma junção à medida da diferença de potencial.

$E_{observado} = E_{célula} + E_{junção}$

Como o potencial de junção é normalmente desconhecido, $E_{célula}$ é incerto.

Para entender por que surge um potencial de junção vamos considerar uma solução de NaCl em contato com água destilada (Figura 15-4). Os íons Na^+ e Cl^- começam a se difundir da solução de NaCl para a água. Entretanto, o íon Cl^- possui uma *mobilidade* maior do que a do Na^+, isto é, o Cl^- se difunde mais rapidamente que o Na^+. Em consequência disso desenvolve-se na fronteira entre a solução e a água uma região rica em íons Cl^-, com excesso de carga negativa. Atrás dessa região temos uma região carregada positivamente, empobrecida em íons Cl^-. O resultado dessa distribuição é o aparecimento de uma diferença de potencial elétrico na junção entre as fases NaCl e H_2O.

Figura 15-4 Aparecimento de um potencial de junção criado pela diferença entre as mobilidades dos íons Na^+ e Cl^-.

As mobilidades de vários íons são mostradas na Tabela 15-2, e alguns potenciais de junção líquida estão listados na Tabela 15-3. Usa-se uma solução saturada de KCl em uma ponte salina porque os íons K^+ e o Cl^- têm mobilidades muito parecidas. Os potenciais de junção, nas duas interfaces de uma ponte salina de KCl, são pequenos. Esta é a razão pela qual KCl é usado em pontes salinas.

Medidas Potenciométricas Diretas Versus *Relativas*

Em uma *medida potenciométrica direta*, usamos um eletrodo como um fio de prata para medir $[Ag^+]$ ou um eletrodo de pH para determinar $[H^+]$, ou ainda um eletrodo íon-seletivo ao cálcio para medir $[Ca^{2+}]$. Existe uma inexatidão inerente à maioria das medidas potenciométricas diretas porque existe normalmente uma junção líquido-líquido com uma diferença de potencial desconhecida, tornando incerto o valor do potencial do eletrodo indicador. Por exemplo, a Figura 15-5 mostra um desvio-padrão de 4% dentre 14 medidas por potenciometria direta. Parte dessa variação pode ser atribuída às diferenças nos eletrodos indicadores (íon-seletivos), e parte à variação dos potenciais de junção líquida.

Ao contrário, nas *medidas potenciométricas relativas* as mudanças de potencial observadas durante uma titulação, como a mostrada na Figura 6-5, são relativamente precisas e permitem a localização do ponto final com pouca incerteza. A medida da concentração *absoluta* de Ag^+ por potenciometria direta apresenta uma inexatidão intrínseca, mas a determinação por meio das *variações* na $[Ag^+]$ pode ser feita de forma exata e precisa.

Tabela 15-2 Mobilidades de íons em água a 25°C

Íon	Mobilidade $[m^2/(s \cdot V)]^a$	Íon	Mobilidade $[m^2/(s \cdot V)]^a$
H^+	$36,30 \times 10^{-8}$	OH^-	$20,50 \times 10^{-8}$
K^+	$7,62 \times 10^{-8}$	SO_4^{2-}	$8,27 \times 10^{-8}$
NH_4^+	$7,61 \times 10^{-8}$	Br^-	$8,13 \times 10^{-8}$
La^{3+}	$7,21 \times 10^{-8}$	I^-	$7,96 \times 10^{-8}$
Ba^{2+}	$6,59 \times 10^{-8}$	Cl^-	$7,91 \times 10^{-8}$
Ag^+	$6,42 \times 10^{-8}$	NO_3^-	$7,40 \times 10^{-8}$
Ca^{2+}	$6,12 \times 10^{-8}$	ClO_4^-	$7,05 \times 10^{-8}$
Cu^{2+}	$5,56 \times 10^{-8}$	F^-	$5,70 \times 10^{-8}$
Na^+	$5,19 \times 10^{-8}$	$CH_3CO_2^-$	$4,24 \times 10^{-8}$
Li^+	$4,01 \times 10^{-8}$		

a. A mobilidade de um íon é a velocidade alcançada em um campo elétrico de 1 V/m. Mobilidade = velocidade/campo. As unidades de mobilidade são, portanto, $(m/s)/(V/m) = m^2/(s \cdot V)$.

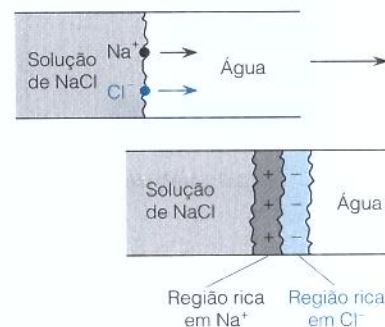
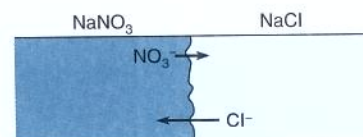



Tabela 15-3 Potenciais de junção líquida a 25°C

Junção	Potencial (mV)
0,1 M de NaCl | 0,1 M de KCl	–6,4
0,1 M de NaCl | 3,5 M de KCl	–0,2
1 M de NaCl | 3,5 M de KCl	–1,9
0,1 M de HCl | 0,1 M de KCl	+27
0,1 M de HCl | 3,5 M de KCl	+3,1

Observação: um sinal positivo significa que o lado direito da junção torna-se positivo em relação ao lado esquerdo.

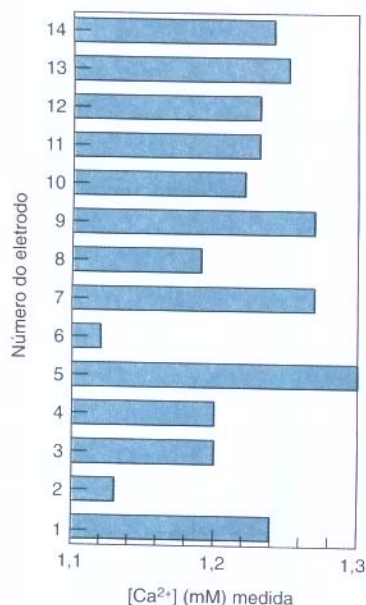



Figura 15-5 Resposta de 14 diferentes eletrodos íon-seletivos ao Ca^{2+} usados em amostras idênticas de soro de sangue humano. O valor médio é 1,22 ± 0,05 M. [De M. Umemoto, W. Tani, K. Kuwa e Y. Ujihira, Anal. Chem. **1994**, *66*, 352A.]

Pergunte a Você Mesmo

15-B. Uma solução de NaCl 0,1 M foi colocada em contato com uma solução de $NaNO_3$ 0,1 M. A concentração de Na^+ é a mesma em ambos os lados da junção, de modo que não ocorre difusão líquida de Na^+ de um lado para o outro. A mobilidade do Cl^- é maior do que a do NO_3^-, de modo que o Cl^- desaparecerá mais rapidamente do lado do NaCl do que o NO_3^- desaparecerá da região do $NaNO_3$. Qual o lado da junção que se tornará positivo e aquele que ficará negativo? Explique seu raciocínio.

15-3 Como Funcionam os Eletrodos Íon-Seletivos

Um **eletrodo íon-seletivo** responde preferencialmente a um determinado tipo de íon em uma solução. As diferenças na concentração do íon selecionado no interior e no exterior do eletrodo produzem uma diferença de potencial através da membrana.[1]

Considere o *eletrodo íon-seletivo de membrana líquida*, representado esquematicamente na Figura 15-6*a*. Esse eletrodo desenvolve um potencial relacionado à concentração analítica do cátion C^+ em uma solução desconhecida. O eletrodo é denominado "de membrana líquida"

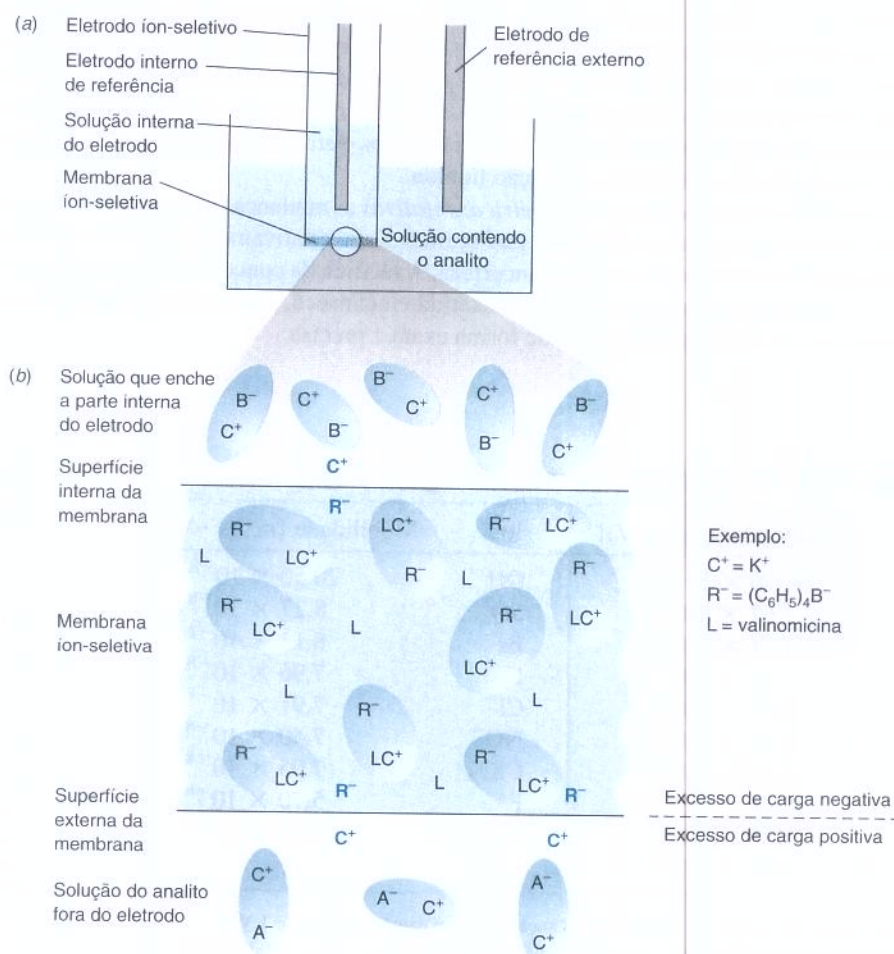



Figura 15-6 (*a*) Eletrodo íon-seletivo imerso em uma solução aquosa que contém o cátion C^+, que constitui o analito. Normalmente, a membrana é feita de poli(cloreto de vinila) impregnada com um líquido apolar contendo o ionóforo íon-seletivo L, o complexo LC^+ e o ânion hidrofóbico R^-. (*b*) Vista expandida da membrana. As elipses que envolvem pares de íons facilitam para o observador a contagem da carga elétrica em cada fase. Os íons, ressaltados em negrito, representam o excesso de carga em cada fase.

porque sua membrana íon-seletiva é feita de um polímero orgânico hidrofóbico impregnado com um líquido orgânico contendo um ânion hidrofóbico, R^-, e um ligante, L, que se liga seletivamente ao cátion que constitui o analito. R^- é um "trocador de íons" que se associa reversivelmente a cátions por atração eletrostática. R^- é solúvel na fase orgânica, mas não em água, por isso ele está confinado na membrana.

Hidrofóbico: significa "que odeia a água" (que não se mistura com a água)

Exemplo de um ânion hidrofóbico, R^-:

Tetrafenilborato, $(C_6H_5)_4B^-$

A parte interna do eletrodo encontra-se cheia com uma solução contendo os íons C^+*(aq)* e B^-*(aq)*. A parte externa do eletrodo é mergulhada na solução de analito, contendo C^+*(aq)* e A^- *(aq)*. Em termos ideais não interessa saber quem são A^- e B^-. A diferença de potencial elétrico (a voltagem) entre os dois lados da membrana seletiva é medida por meio de dois eletrodos de referência, que podem ser de Ag|AgCl. *Se a concentração de C^+ na solução de analito se altera, o potencial também se modificará*. Por meio de uma curva de calibração a diferença de potencial pode ser convertida no valor da concentração de C^+ presente na solução de analito.

Na Figura 15-6*b* podemos ver o funcionamento detalhado do eletrodo. A substância-chave, nesse exemplo, é um ligante L (denominado *ionóforo*) que é solúvel dentro da membrana e pode ligar-se seletivamente ao íon que constitui o analito. Por exemplo, em um eletrodo íon-seletivo para potássio L pode ser a valinomicina, um antibiótico natural excretado por certos microrganismos com a finalidade de transportar o íon K^+ através de membranas celulares. O critério usado na escolha do ligante, L, é que essa substância tenha uma alta afinidade pelo analito C^+ e uma baixa afinidade pelos outros íons. A abertura deste capítulo mostra um ligante L de um eletrodo íon-seletivo para carbonato.

A valinomicina possui uma estrutura cíclica contendo seis aminoácidos e seis ácidos carboxílicos. Os radicais isopropil e metil não estão mostrados neste diagrama. [De L. Stryer, *Biochemistry*, 4th ed (New York: W. H. Freeman, 1995).]

Praticamente todo o íon analito dentro da membrana na Figura 15-6*b* está ligado no complexo LC^+, que está em equilíbrio com uma pequena quantidade de C^+ livre. A membrana também contém um excesso de L livre. C^+ pode se difundir através da interface. Em um eletrodo ideal R^- não pode sair da membrana porque é insolúvel em água, e o ânion A^-, presente na solução aquosa, não consegue penetrar na membrana, pois não é solúvel na fase orgânica. Tão logo uma pequena quantidade de íons C^+ se difunda da membrana para dentro da fase aquosa surge um excesso de cargas positivas na fase aquosa. Esta separação, entre as cargas positivas e as cargas negativas, cria uma diferença de potencial elétrico que se opõe a uma maior difusão de C^+ para dentro da fase aquosa.

O excesso de carga positiva (C^+) na solução aquosa externa (a amostra) depende da concentração de C^+ nessa solução. O excesso de carga positiva na solução interna aquosa é constante porque essa solução interna possui uma composição constante. A termodinâmica prediz que a diferença de potencial entre as soluções interna e externa é

Diferença de potencial elétrico para um eletrodo íon-seletivo:

$$E = \frac{0{,}059\ 16}{n} \log\left(\frac{[C^+]_{externa}}{[C^+]_{interna}}\right) \quad \text{(volts a 25°C)} \qquad (15\text{-}5)$$

onde n é a carga do íon analito, $[C^+]_{externa}$ é a sua concentração na solução externa (a amostra) e $[C^+]_{interna}$ é a sua concentração na solução interna (que é constante). A Equação 15-5 se aplica a qualquer eletrodo íon-seletivo, incluindo o eletrodo de pH de vidro. Se o analito é um ânion, o sinal de n é negativo. Modificaremos mais tarde a equação para incluir o efeito de íons interferentes.

O eletrodo responde efetivamente à *atividade* do analito (Seção 12-2), não à concentração. Neste livro escreveremos concentrações no lugar de atividades.

Se C^+ fosse K^+, então $n = +1$ e haveria um aumento do potencial de +0,059 16 V para cada aumento de um fator de 10 na $[K^+]$ na solução (externa) do analito. Caso C^+ fosse Ca^{2+}, n seria +2, acarretando num aumento do potencial de +0,059 16/2 = +0,029 58 V para cada aumento de um fator de 10 da $[Ca^{2+}]$ na solução desconhecida. Em um eletrodo para carbonato, n = −2, e haverá um decréscimo do potencial de −0,059 16/2 V para cada aumento de um fator de 10 na $[CO_3^{2-}]$.

A característica principal de um eletrodo íon-seletivo é a membrana que se liga seletivamente ao analito de interesse. Nenhuma membrana é perfeitamente seletiva, por isso sempre há alguma interferência de espécies indesejadas.

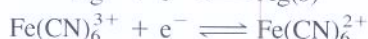
Químicos usam a modelagem molecular para projetar ligantes sintéticos com elevada seletividade para um íon em particular.

Duas Classes de Eletrodos de Trabalho

Eletrodos metálicos como os de prata ou de platina desenvolvem um potencial elétrico em resposta a uma reação redox que ocorre em suas superfícies:

Equilíbrio em um eletrodo de prata: $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$

Equilíbrio em um eletrodo de platina: $Fe(CN)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{2+}$

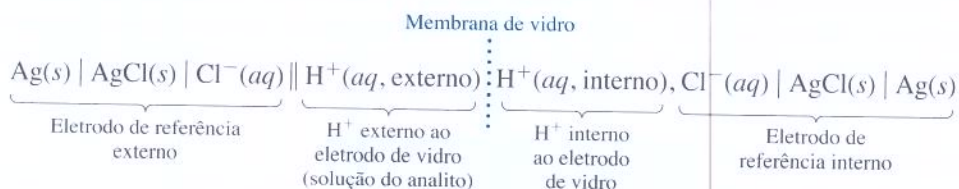
Eletrodo metálico: superfície na qual ocorre uma reação redox.
Eletrodo íon-seletivo: liga-se seletivamente a um íon – não há química redox.

Eletrodos íon-seletivos como os de cálcio e o eletrodo de pH de vidro se ligam seletivamente ao íon que constitui o analito. *Não existe química redox em um eletrodo íon-seletivo.* O potencial ao longo da membrana do eletrodo depende da concentração do íon analito na solução desconhecida.

Pergunte a Você Mesmo

15-C. **(a)** Preveja a mudança do potencial ao longo das membranas dos eletrodos íon-seletivos para NH_4^+, F^- e S^{2-} para um aumento da concentração dos analitos de um fator de 10. **(b)** A membrana íon-seletiva na Figura 15-6 contém o ânion hidrofóbico R^- = tetrafenilborato e um ligante L neutro = valinomicina para se ligar ao K^+. Um eletrodo íon-seletivo para CO_3^{2-} contém o ligante neutro L mostrado na abertura deste capítulo, o qual forma $L(CO_3^{2-})(H_2O)$. Que íon hidrofóbico, $R^- = (C_6H_5)_4B^-$ ou $R^+ = (C_{12}H_{25})_3\ NCH_3^+$ (tridodecilmetilamônio), é necessário para a membrana íon-seletiva? Por quê?

15-4 Medida do pH com um Eletrodo de Vidro

O **eletrodo de vidro**, usado para medir pH, é o exemplo mais comum de um *eletrodo íon-seletivo*. Um eletrodo de pH responde preferencialmente ao H^+ com uma diferença de potencial de 0,059 16 V, correspondendo a uma variação de 10 vezes na $[H^+]$. Como uma diferença de 10 vezes na $[H^+]$ corresponde a uma unidade de pH, uma diferença de, por exemplo, 4,00 unidades de pH corresponde a uma diferença de potencial de $4{,}00 \times 0{,}059\ 16 = 0{,}237$ V.

Um **eletrodo combinado** de pH incorpora, em um mesmo corpo cilíndrico, os eletrodos de vidro e de referência, como vemos na Figura 15-7. O diagrama de barras para este eletrodo é

A parte do eletrodo sensível ao pH é uma fina membrana de vidro no formato de um bulbo, localizada na ponta dos eletrodos apresentados nas Figuras 15-7 e 15-8.[2]

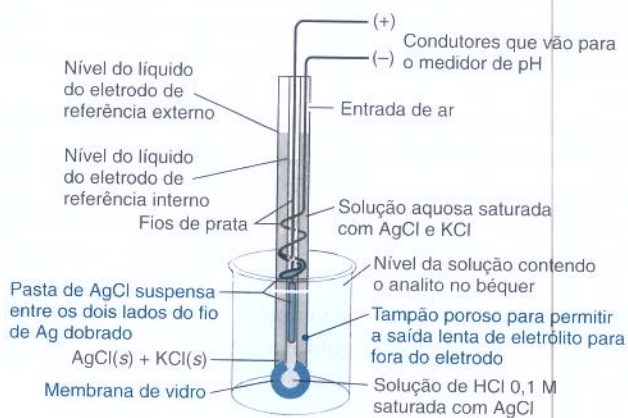



Figura 15-7 Eletrodo de vidro combinado tendo um eletrodo de referência de prata-cloreto de prata. O eletrodo de vidro é imerso em uma solução de pH desconhecido, numa profundidade tal que a ponta porosa na parte inferior direita fique abaixo da superfície do líquido. Os dois eletrodos de Ag | AgCl medem a diferença de potencial através da membrana de vidro.

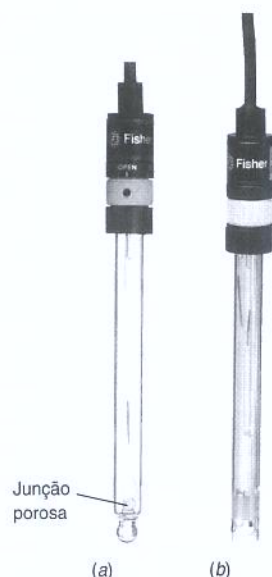



Figura 15-8 (*a*) Eletrodo de vidro combinado, onde o bulbo de vidro sensível ao pH se situa em sua parte inferior. A junção porosa é a ponte salina para o compartimento do eletrodo de referência. (*b*) Um corpo cilíndrico feito de material polimérico circunda o eletrodo de vidro para proteger o delicado bulbo. [Cortesia da Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.]

A membrana de vidro no fundo do eletrodo de pH consiste em um retículo irregular de tetraedros de SiO_4 através dos quais os íons Na^+ se movem lentamente. Estudos com trítio (o isótopo radioativo ^3H) mostram que o H^+ *não* se difunde através da membrana. A superfície da membrana contém grupos $—O^-$ expostos que podem se ligar ao H^+ presente nas soluções em qualquer um dos lados da membrana (Figura 15-9). O H^+ entra em equilíbrio com a superfície do vidro, fazendo com que o lado da membrana exposta à maior concentração de H^+ tenha uma carga positiva maior. Para medir uma diferença de potencial, no mínimo alguma pequena corrente elétrica tem que circular através do circuito completo. Os íons Na^+ no vidro conduzem a corrente elétrica migrando através da membrana. A resistência elétrica de uma membrana de vidro é elevada, de modo que muito pouca corrente flui através dela.

Figura 15-9 Equilíbrio de troca iônica nas superfícies, interna e externa, da membrana de vidro. O pH da solução interna é fixo. À medida que o pH da solução externa (a amostra) varia, a diferença de potencial elétrico através da membrana de vidro também se modifica.

A diferença de potencial entre os eletrodos de prata-cloreto de prata, interno e externo, na Figura 15-7, depende da concentração do íon cloreto em cada compartimento do eletrodo e da diferença de potencial através da membrana de vidro. Como a $[Cl^-]$ é fixa e como $[H^+]$ é constante no interior da membrana de vidro, a única variável é o pH da solução de analito situada externamente em relação à membrana de vidro.

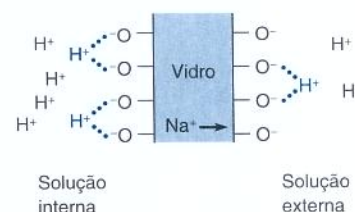
A resposta de eletrodos de vidro reais pode ser descrita pela equação

Resposta do eletrodo de vidro:

$$E = \text{constante} + \beta(0{,}059\ 16)\Delta\text{pH} \quad \text{(a 25°C)} \qquad (15\text{-}6)$$

onde ΔpH é a diferença de pH entre a solução do analito e a solução interna ao bulbo de vidro. O fator β, que em idealmente é 1, é normalmente 0,98-1,00. O termo constante, chamado de *potencial de assimetria*, aparece porque não existem dois lados idênticos de um objeto real, de sorte que existe um pequeno potencial mesmo quando o pH é o mesmo em ambos os lados da membrana. A assimetria é corrigida e β é determinado calibrando o eletrodo com soluções de pH conhecido.

Calibração do Eletrodo de Vidro

Antes de usarmos um eletrodo de pH devemos verificar se a entrada de ar próxima à parte superior do eletrodo na Figura 15-7 não está fechada. (Esse orifício deve ser fechado quando o eletrodo é guardado para evitar a evaporação da solução interna do eletrodo de referência.) Lavamos o eletrodo com água destilada e depois *secamos*, cuidadosamente, com um lenço de papel que não solte fibras. Não se deve *esfregar* o eletrodo, pois isso pode fazer com que o vidro fique carregado eletrostaticamente. Para calibrar o eletrodo mergulhamos o eletrodo em uma solução-tampão padrão, cujo pH é próximo de 7, e deixamos que o eletrodo entre em equilíbrio, com agitação, por pelo menos um minuto. Seguindo as instruções do fabricante

Um eletrodo de pH *tem* que ser calibrado antes de ser usado. Ele deve ser calibrado a cada, aproximadamente, 2 h de uso contínuo. Os valores de pH dos padrões para calibração devem ser selecionados de tal forma que o pH da amostra desconhecida fique dentro da faixa definida pelos padrões.

O eletrodo de vidro não deve permanecer fora d'água (ou em um solvente não aquoso) além do tempo estritamente necessário.

devemos acionar uma tecla, normalmente assinalada como "calibração" ou "leitura" no caso de um instrumento controlado por microprocessador, ou ajustar a leitura de um medidor analógico, de modo que o instrumento indique o valor de pH do tampão-padrão que está sendo usado. O eletrodo deve ser então lavado com água, seco com papel adequado e mergulhado em um segundo padrão, cujo pH difere de, pelo menos, 7 unidades de pH do primeiro padrão. Entramos com o valor do segundo tampão no medidor. Se o eletrodo for ideal, o potencial deve mudar de 0,059 16 V por unidade de pH a 25°C; a mudança real pode ser ligeiramente menor. Essas duas medidas estabelecem os valores de β e a constante na Equação 15-6. Finalmente, mergulhamos o eletrodo na solução de pH desconhecido, agitamos o líquido, esperamos a estabilização da leitura e lemos no instrumento o valor do pH.

Os eletrodos de vidro devem ser estocados em solução aquosa para evitar a desidratação da membrana de vidro. Idealmente, a solução deve ser semelhante àquela existente no compartimento de referência do eletrodo. A água destilada *não é* um bom meio de estocagem. Caso o eletrodo seque, ele pode ser recondicionado ficando de molho em solução ácida diluída por várias horas. Se o eletrodo vai ser usado em pH superior a 9 ele deve ser previamente inserido em um tampão de pH alto.

Se a resposta do eletrodo se tornar lenta ou se o eletrodo não puder ser calibrado adequadamente tentamos recuperá-lo mergulhando-o em uma solução de HCl 6 M, seguido por uma lavagem com água. Como último recurso, mergulhamos o eletrodo, por 1 min, em uma solução aquosa de bifluoreto de amônio, NH_4HF_2, em um béquer de plástico. Esse reagente dissolve o vidro e faz com que surja uma nova superfície. Lavamos o eletrodo com água e tentamos calibrá-lo novamente. *Deve-se evitar o contato do bifluoreto de amônio com sua pele porque ele provoca queimaduras devidas ao HF.* (Veja a Seção 13-4 para as precauções com o HF.)

Erros na Medida do pH

Para o emprego inteligente de um eletrodo de vidro você deve compreender suas limitações:

1. *Padrões.* Uma medida de pH não pode ser mais exata que os padrões disponíveis, geralmente exatos dentro de $\pm$0,01-0,02 unidades de pH.
2. *Potencial de junção.* Existe um *potencial de junção* na ponta porosa próxima à parte inferior do eletrodo na Figura 15-7. Se a composição iônica da solução contendo o analito é diferente da composição do tampão-padrão, o potencial de junção vai variar *mesmo que o pH das duas soluções seja igual.* Esse efeito produz uma incerteza de pelo menos ~0,01 unidade de pH. O Boxe 15-1 descreve como os potenciais de junção líquida afetam a medida do pH da água da chuva.
3. *Deslocamento no potencial de junção.* A maioria dos eletrodos combinados tem um eletrodo de referência de prata-cloreto de prata (Ag | AgCl) contendo solução saturada de KCl. Mais de 350 mg de prata por litro se dissolvem na solução de KCl (principalmente como $AgCl_4^{3-}$ e $AgCl_3^{2-}$). Na ponte salina da membrana porosa da Figura 15-7 o KCl está diluído e o AgCl precipita na membrana. Se a solução do analito contém um agente redutor, Ag(*s*) pode precipitar também na membrana. Esses dois efeitos modificam o potencial de junção provocando um deslocamento lento no valor de pH no visor do instrumento. Este erro pode ser corrigido recalibrando-se o eletrodo a cada 2 h.
4. *Erro do sódio.* Quando $[H^+]$ é muito baixa e $[Na^+]$ é alta o eletrodo responde ao Na^+ como se ele fosse H^+, e o pH medido é menor que o pH verdadeiro. Essa resposta é conhecida como *erro alcalino* ou *erro do sódio* (Figura 15-10).
5. *Erro ácido.* Em ácido forte, o pH medido é maior que o pH verdadeiro, por motivos que ainda não são bem compreendidas (Figura 15-10).
6. *Tempo para atingir o equilíbrio.* Em uma solução bem tamponada, com agitação adequada, o equilíbrio do vidro com a solução do analito leva alguns segundos. Uma solução mal tamponada, próxima ao ponto de equivalência de uma titulação, precisa de muitos minutos.
7. *Hidratação do vidro.* Um eletrodo seco deve ser imerso por várias horas antes que ele responda corretamente ao H^+.

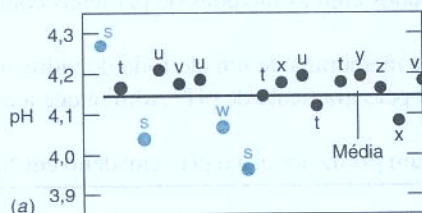
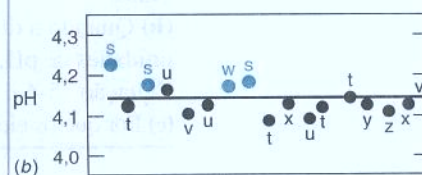
Figura 15-10 Erros ácido e alcalino de alguns eletrodos de vidro. A: Corning 015, H_2SO_4. B: Corning 015, HCl. C: Corning 015, Na^+ 1 M. D: Beckman-GP, Na^+ 1 M. E: L&N Black Dot, Na^+ 1 M. F: Beckman Tipo E, Na^+ 1 M. G: Eletrodo Ross.[3] [De R. G. Bates, *Determination of pH: Theory and Practice, 2nd ed. (New York: Wiley, 1973).* Os dados do eletrodo Ross são do manual de instruções da Orion *Ross pH Electrode Instruction Manual.*]

Boxe 15-1 Erros Sistemáticos na Medida do pH da Água de Chuva: O Efeito do Potencial de Junção

A abertura do Capítulo 8 mostra o pH da água da chuva sobre os Estados Unidos e a Europa. A acidez nessa água é em parte resultado das atividades humanas, e está mudando lentamente a natureza de muitos ecossistemas. O monitoramento do pH da água da chuva é um dos fatores importantes nos programas para reduzir a produção de chuva ácida.

Para identificar e corrigir os erros sistemáticos nas medidas de pH da água de chuva foi feito um estudo envolvendo 17 laboratórios. Cada um deles recebeu oito amostras, juntamente com instruções claras sobre a maneira de realizar as medidas de pH. Cada laboratório usou dois tampões para padronizar seus medidores de pH.

A figura vista a seguir mostra resultados típicos para o pH da água de chuva. A média das 17 medidas é dada pela linha horizontal em pH 4,14, e as letras s, t, u, v, w, x, y, z identificam os tipos de eletrodo de pH usados nas medidas. Os laboratórios que utilizaram eletrodos dos tipos s e w tiveram erros sistemáticos relativamente grandes. O eletrodo do tipo s era um eletrodo combinado (Figura 15-7), cujo eletrodo de referência tinha uma junção líquida com área excepcionalmente grande. O eletrodo do tipo w tinha um eletrodo de referência preenchido com um gel.

Uma hipótese foi que as variações no potencial de junção líquida (Seção 15-2) levaram a variações entre as medidas de pH. Os tampões-padrão empregados para a calibração de medidores de pH apresentam concentrações típicas em torno de 0,05 M, enquanto as amostras de água de chuva têm forças iônicas duas ou mais ordens de grandeza menores. Para testar a hipótese de que o potencial de junção causava erros sistemáticos usou-se uma solução de HCl 2×10^{-4} M como padrão de calibração de pH no lugar de tampões com força iônica alta. A figura vista a seguir apresenta os bons resultados que foram obtidos em todos os laboratórios, com exceção do primeiro. O desvio-padrão das 17 medidas foi reduzido de 0,077 unidade de pH (com o tampão padrão) para 0,029 unidade de pH (com o HCl padrão). Concluiu-se que o potencial de junção causava a maioria das diferenças entre as medidas feitas em laboratórios diferentes, e que um padrão com força iônica baixa é apropriado para medidas de pH de água de chuva.

pH da água de chuva de amostras idênticas medido em 17 laboratórios diferentes usando tampões-padrão para calibração. As letras representam os diferentes tipos de eletrodos de pH.

pH da água de chuva medido usando-se uma solução de HCl, com força iônica baixa, para calibração. [W. F. Koch, G. Marinenko e R. C. Paule, *J. Res. National Bureau of Standards* **1986**, *91*, 23.]

8. *Temperatura*. Um medidor de pH deve ser calibrado na mesma temperatura em que a medida será feita. Você não pode calibrar seu equipamento em uma temperatura e fazer medidas exatas em uma segunda temperatura.

Os erros 1 e 2 limitam a exatidão da medida do pH com o eletrodo de vidro para, no máximo, ±0,02 unidade de pH. As medidas de *diferenças* de valor de pH entre soluções podem ser exatas em torno de ±0,002 unidade de pH. Entretanto, o conhecimento do verdadeiro valor do pH continuará sendo, no mínimo, uma ordem de grandeza mais incerto. Uma incerteza de ±0,02 unidade de pH corresponde a uma incerteza de ±5 na $[H^+]$.

Desafio Mostre que o potencial do eletrodo de vidro varia de 1,3 mV quando a concentração de H^+ no analito muda de 5,0%. Como 59 mV ≈ 1 unidade de pH, 1,3 mV = 0,02 unidade de pH.
Moral: uma pequena incerteza na diferença de potencial (1,3 mV) ou no pH (0,02 unidade) corresponde a uma grande incerteza (5%) na concentração do analito. Incertezas semelhantes surgem em outras medidas potenciométricas.

Sensores de Estado Sólido para Determinação de pH

Alguns sensores de pH não dependem de uma frágil membrana de vidro. O *transistor de efeito de campo* na Figura 15-11 é um minúsculo dispositivo semicondutor cuja superfície se liga a íons H^+ do meio em que o transistor é imerso. Quanto maior a concentração de H^+ no meio externo, maior a carga positiva na superfície do transistor. A carga da superfície regula o fluxo de corrente através do transistor que, por sua vez, se comporta como um sensor de pH.

(a)

(b)

Figura 15-11 (*a*) Transistor de efeito de campo sensível ao pH. (*b*) O transistor de efeito de campo irregular montado sobre uma haste de aço pode ser inserido na carne, em aves ou outros sólidos úmidos para medir o pH. [Cortesia de Sentron, Gig Harbor, WA, e IQ Scientific Instruments, San Diego, CA.]

Pergunte a Você Mesmo

15-D. **(a)** Liste as fontes de erros associados com as medidas de pH feitas com eletrodos de vidro.
(b) Quando a diferença no pH através da membrana de um eletrodo de vidro, a 25°C, é 4,63 unidades de pH, qual o potencial gerado pelo gradiente de pH? Admita que a constante β na Equação 15-6 é 1.
(c) Por que os eletrodos de vidro indicam um pH menor que o pH verdadeiro em NaOH 0,1 M?

15-5 Eletrodos Íon-Seletivos

O eletrodo de vidro é um exemplo de um eletrodo íon-seletivo de estado sólido, cujo funcionamento depende (1) de uma reação de troca iônica do H^+ entre a superfície do vidro e a solução do analito, e (2) do transporte de Na^+ através da membrana de vidro. Examinaremos agora alguns eletrodos íon-seletivos.

Eletrodos de Estado Sólido

O componente sensível ao íon de um **eletrodo íon-seletivo de estado sólido** para o íon fluoreto é um cristal de LaF_3 dopado com EuF_2 (Figura 15-12*a*). *Dopar* significa adicionar uma pequena quantidade de uma "impureza" (EuF_2, neste caso) no cristal sólido (LaF_3). A superfície interna do cristal é exposta a uma solução com uma concentração constante de F^-. A superfície externa é exposta a uma concentração variável de F^- na solução a analisar. O fluoreto em cada superfície do cristal está em equilíbrio com o F^- na solução que está em contato com cada superfície. As lacunas aniônicas no cristal de LaF_3 permitem que o F^- passe de um lado para o outro, transportando com isso corrente elétrica através do cristal (Figura 15-12*b*).

A resposta do eletrodo de F^- é

A resposta do eletrodo depende do $\log\left(\frac{[F^-]_{externa}}{[F^-]_{interna}}\right)$. O valor constante da $[F^-]_{interna}$ é incorporado ao termo constante na Equação 15-7.

Resposta do eletrodo de F^-: $$E = \text{constante} - \beta(0{,}059\ 16)\log[F^-]_{externa} \quad (15\text{-}7)$$

onde $[F^-]_{externa}$ é a concentração de F^- na solução do analito e β é próximo de 1,00. A resposta do eletrodo é próxima a 59 mV em uma faixa de concentração de F^- de, aproximadamente, 10^{-6} M a 1 M. O eletrodo responde mais ao F^- do que a outros íons por um fator maior que 1000. Todavia, a resposta ao íon OH^- é cerca de 1/10 da resposta para o íon F^-, de modo que

Figura 15-12 (*a*) Eletrodo íon-seletivo ao fluoreto usando um cristal de LaF_3 dopado com EuF_2 como membrana íon-seletiva. (*b*) Migração de íons F^- no cristal dopado: para conservação da carga, para cada íon Eu^{2+} existe uma lacuna aniônica no cristal. Quando um íon F^- vizinho pula para dentro da lacuna, outro sítio se torna uma lacuna. A repetição desse processo move o F^- através da rede.

Tabela 15-4 Eletrodos íon-seletivos de estado sólido

Íon	Faixa de concentração (M)	Cristal da membrana[a]	Faixa de pH	Espécies interferentes
F^-	10^{-6}–1	LaF_3	5–8	OH^-
Cl^-	10^{-4}–1	AgCl	2–11	CN^-, S^{2-}, I^-, $S_2O_3^{2-}$, Br^-
Br^-	10^{-5}–1	AgBr	2–12	CN^-, S^{2-}, I^-
I^-	10^{-6}–1	AgI	3–12	S^{2-}
CN^-	10^{-6}–10^{-2}	AgI	11–13	S^{2-}, I^-
S^{2-}	10^{-5}–1	Ag_2S	13–14	

a. Eletrodos contendo cristais baseados em prata, tais como Ag_2S, devem ser armazenados no escuro e protegidos da luz durante seu uso para prevenir a degradação química induzida pela luz.

OH^- é um sério interferente. Em pH baixo o íon F^- se converte em HF ($pK_a = 3,17$), para o qual o eletrodo não é sensível. Fluoreto é adicionado à água potável para prevenir a cárie dentária. O eletrodo de fluoreto é usado para monitorar e controlar o processo de fluoretação da água que é fornecida para as cidades. Vários outros eletrodos íon-seletivos de estado sólido são apresentados na Tabela 15-4.

Exemplo Curva de Calibração para um Eletrodo Íon-Seletivo

Um eletrodo para fluoreto imerso em soluções-padrão forneceu os seguintes potenciais:

$[F^-]$ (M)	$\log[F^-]$	E (mV *versus* E.C.S.)
$1,00 \times 10^{-5}$	5,00	100,0
$1,00 \times 10^{-4}$	4,00	41,4
$1,00 \times 10^{-3}$	3,00	−17,0
$1,00 \times 10^{-2}$	2,00	−75,4

(a) Que potencial é esperado se $[F^-] = 5,00 \times 10^{-5}$ M? **(b)** Que concentração de F^- produzirá um potencial de 0,0 V?

SOLUÇÃO **(a)** Nossa estratégia é ajustar os dados de calibração à Equação 15-17 e então substituir a concentração de F^- nesta equação para encontrar o potencial:

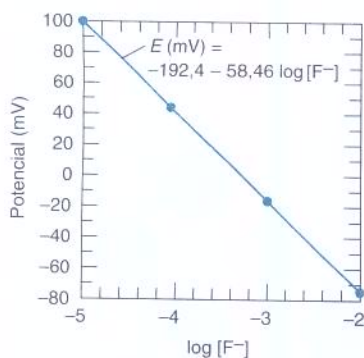



Figura 15-13 Curva de calibração para o eletrodo seletivo ao íon fluoreto.

$$E = \underbrace{\text{constante}}_{\substack{\text{Coeficiente} \\ \text{linear}}} - \underbrace{m}_{\substack{\text{Coeficiente} \\ \text{angular}}} \cdot \underbrace{\log[\text{F}^-]}_{x}$$

(E corresponde a y)

Usando o método dos mínimos quadrados do Capítulo 4, representamos graficamente E *versus* $\log[\text{F}^-]$. Encontramos uma linha reta com coeficiente angular de −58,46 mV e um coeficiente linear de −192,4 mV (Figura 15-13). Fazendo $[\text{F}^-] = 5{,}00 \times 10^{-5}$, obtém-se

$$E = -192{,}4 - 58{,}46 \log[5{,}00 \times 10^{-5}] = 59{,}0 \text{ mV}$$

(**b**) Se $E = 0{,}0$ V, podemos resolver a equação para encontrar a concentração de $[\text{F}^-]$:

$$0{,}0 = -192{,}4 - 58{,}46 \log[\text{F}^-] \Rightarrow [\text{F}^-] = 5{,}1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Teste a Você Mesmo Determine a $[\text{F}^-]$ quando $E = -22{,}3$ mV. (**Resposta:** 1,23 mM)

Eletrodos Íon-Seletivos de Membrana Líquida

O princípio de um **eletrodo íon-seletivo de membrana líquida** foi descrito na Figura 15-6. A Figura 15-14 mostra um eletrodo íon-seletivo para o Ca^{2+}. Ele apresenta uma membrana polimérica hidrofóbica de poli(cloreto de vinila) saturada com um ligante hidrofóbico neutro (L) para o Ca^{2+} e um sal do anion hidrofóbico (Na^+R^-) dissolvido em um líquido hidrofóbico (Figura 15-15). A resposta é

$$\textit{Resposta do eletrodo de } Ca^{2+}\text{:} \qquad E = \text{constante} + \beta\left(\frac{0{,}059\ 16}{2}\right)\log[\text{Ca}^{2+}]_{\text{externa}} \qquad (15\text{-}8)$$

onde β é próximo a 1,00. As Equações 15-8 e 15-7 têm sinais diferentes antes do termo log, pois uma das equações envolve um ânion e a outra um cátion. Observa-se também que a carga do íon Ca^{2+} requer um fator 2 no denominador, antes do logaritmo. O eletrodo íon-seletivo de membrana líquida ao NH_4^+ usado para medir amônia em sedimentos marinhos no Boxe 6-1 é descrito no Boxe 15-2.

Figura 15-14 Eletrodo seletivo para o íon cálcio baseado em um trocador de íons líquido. A Figura 15-5 mostra a variação da resposta de vários eletrodos.

Coeficiente de Seletividade

Nenhum eletrodo consegue responder exclusivamente a um único tipo de íon, mas o eletrodo de pH de vidro está entre os mais seletivos. O íon sódio é a principal espécie interferente, e seu efeito na leitura do pH é apenas significativo quando $[\text{H}^+] \leq 10^{-12}$ M e $[\text{Na}^+] \geq 10^{-2}$ M (Figura 15-10).

Um eletrodo usado para a medição de um íon A também pode responder para o íon X. O **coeficiente de seletividade** é definido como

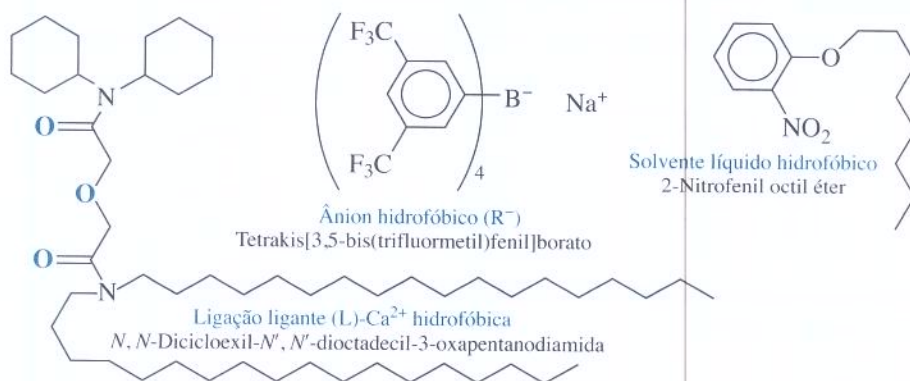
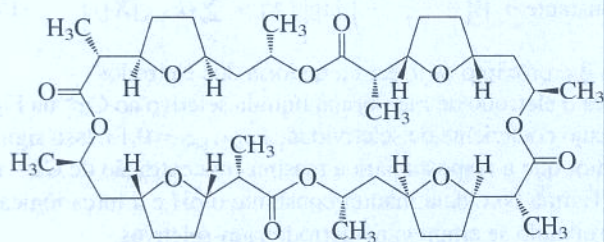
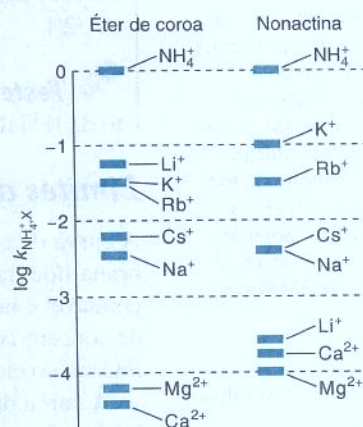



Figura 15-15 Componentes da fase líquida na membrana na base do eletrodo íon-seletivo para Ca^{2+} da Figura 15-14.

Boxe 15-2 Microeletrodo Íon-Seletivo ao Amônio

Nonactina — antibiótico natural isolado da fermentação

Éter de coroa sintético com elevada seletividade para NH_4^+ em relação ao K^+

O Boxe 6-1 descreve um ecossistema marinho no qual NH_3 é oxidado a NO_2^- (nitrito) e então a NO_3^- (nitrato). O íon amônio presente na camada superior de 1 mm do sedimento foi medido com um microeletrodo construído a partir de um tubo capilar cuja extremidade afilada tem uma abertura de diâmetro 1 μm. O trocador iônico líquido introduzido na ponta do capilar atua como a membrana íon-seletiva da Figura 15-6. O antibiótico natural nonactina é o ligante L na Figura 15-6. Ela se liga seletivamente à amônia numa gaiola de átomos ligantes de oxigênio. Outros componentes do trocador iônico são o tetrafenilborato de sódio (fornece o ânion hidrofóbico R^-) e o *o*-nitrofenil octil éter (solvente hidrofóbico).

As pesquisas atuais buscam encontrar ligantes que discriminem melhor entre $\alpha_{Y^{4-}}$ e K^+. O éter de coroa sintético mostrado neste boxe possui um coeficiente de seletividade $k_{NH_4^+, K^+} = 0{,}03$, enquanto a seletividade da nonactina é apenas $k_{NH_4^+, K^+} = 0{,}1$. Lembre-se que quanto menor o coeficiente de seletividade na Equação 15-9, mais seletivo é o ligante. O diagrama compara os coeficientes de seletividade para os dois ligantes na presença de vários íons interferentes.

Seletividades da nonactina e do éter de coroa sintético. [Dados de S. Sasaki, T. Amano, G. Monma, T. Otsuka, N. Iwasawa, D. Citterio, H. Hisanomoto e K. Suzuki, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 4845.]

Coeficiente de seletividade:
$$k_{A,X} = \frac{\text{resposta a X}}{\text{resposta a A}} \quad (15\text{-}9)$$

Quanto menor o coeficiente de seletividade, menor a interferência da espécie X. Um eletrodo íon-seletivo para o K^+, que utiliza valinomicina como líquido trocador de íons, possui coeficientes de seletividade $k_{K^+, Na^+} = 1 \times 10^{-5}$, $k_{K^+, Cs^+} = 0{,}44$ e $k_{K^+, Rb^+} = 2{,}8$. Esses coeficientes informam que o Na^+ quase não interfere com a determinação de K^+, mas o Cs^+ e o Rb^+ são fortes interferentes.

A Equação 15-10 descreve a resposta de um eletrodo ao seu íon primário, A, e aos íons interferentes, X, de mesma carga.

Para íons X interferentes com a mesma carga que o íon A primário a resposta dos eletrodos íon-seletivos é descrita pela equação

Resposta do eletrodo íon-seletivo:

$$E = \text{constante} + \beta\left(\frac{0{,}059\ 16}{n}\right)\log\left[[\text{A}] + \sum_{\text{X}}(k_{\text{A,X}}[\text{X}])\right] \quad (15\text{-}10)$$

onde n é carga de A. O valor de β é próximo de 1 para a maioria dos eletrodos.

As maiores interferências para o eletrodo de membrana líquida seletivo ao Ca^{2+} na Figura 15-15 são provenientes do Sr^{2+}, cujo coeficiente de seletividade $k_{Ca^{2+}, Sr^{2+}} = 0{,}13$. Isso significa que a resposta ao Sr^{2+} é 13% maior que a resposta para a mesma concentração de Ca^{2+}. Para a maioria dos cátions, $k < 10^{-3}$. É uma boa ideia manter constante o pH e a força iônica das soluções-padrão e das amostras quando se empregam eletrodos íon-seletivos.

Exemplo **Uso do Coeficiente de Seletividade**

Um eletrodo íon-seletivo para fluoreto possui um coeficiente de seletividade $k_{F^-, OH^-} = 0{,}1$. Qual deverá ser a variação do potencial do eletrodo quando uma solução de F^- $1{,}0 \times 10^{-4}$ M, em pH 5,5, tem o valor de seu pH aumentado para 10,5?

SOLUÇÃO Como $n = -1$ e $\beta = 1$ na Equação 15-10, o potencial, desprezando-se o OH^-, em pH 5,5, é

$$E = \text{constante} - 0{,}059\ 16\ \log[1{,}0 \times 10^{-4}] = \text{constante} + 236{,}6\ \text{mV}$$

Em pH 10,50, $[OH^-] = 3{,}2 \times 10^{-4}$ M, de modo que o potencial do eletrodo é

$$E = \text{constante} - 0{,}059\ 16\ \log[1{,}0 \times 10^{-4} + (0{,}1)(3{,}2 \times 10^{-4})]$$
$$= \text{constante} + 229{,}5\ \text{mV}$$

A diferença entre os potenciais é 229,5 – 236,6 = –7,1 mV, um valor bem significativo. Se não soubéssemos da variação do pH pensaríamos que a concentração de F^- teve um aumento de 32%.

Teste a Você Mesmo Mostre que uma variação de –7,1 mV equivale a um aumento da $[F^-]$ de 32%.

Figura 15-16 Resposta de um eletrodo íon-seletivo de membrana líquida para o íon Pb^{2+}, com uma solução interna do eletrodo constituída por Pb^{2+} 0,5 mM (*curva escura*), ou uma solução interna constituída por um tampão de íon metálico, que fixa a $[Pb^{2+}]$ em 10^{-12} M (*curva de cor clara*). [T. Solalsky, A. Ceresa, T. Zwickl e E. Pretsch, *J. Am. Chem. Soc* **1997**, *119*, 11347.]

Limites de Detecção de Eletrodos Íon-Seletivos[4]

A curva de cor escura na Figura 15-16 era típica de muitos eletrodos íon-seletivos de membrana líquida até recentemente. No caso do eletrodo de Pb^{2+}, o limite inferior de detecção confiável é numa concentração de analito em torno de 10^{-6} M. O eletrodo detecta variações de concentrações acima de 10^{-6} M, mas não abaixo de 10^{-6} M. A solução no compartimento interno do eletrodo é constituída de $PbCl_2$ 0,5 mM.

O Problema 15-26 descreve o tampão de um íon metálico.

A curva de cor clara na Figura 15-16 foi obtida com o mesmo eletrodo, mas sua solução interna foi substituída por um *tampão de íon metálico*, que fixa o valor da $[Pb^{2+}]$ em 10^{-12} M. Agora o eletrodo responde a variações na concentração do analito para concentrações de Pb^{2+} abaixo de $\sim 10^{-11}$ M.

A sensibilidade dos eletrodos íon-seletivos de membrana líquida é limitada pela passagem gradual do íon primário (Pb^{2+} neste caso) da solução interna do eletrodo para a solução externa, através da membrana de troca iônica. Com a diminuição da concentração do íon primário na parte interna do eletrodo, a concentração do íon que escapa pela membrana é reduzida em muitas ordens de grandeza e o limite de detecção do eletrodo torna-se menor. Não apenas o limite de detecção para o Pb^{2+} foi reduzido por um fator 10^5, mas a seletividade do Pb^{2+} frente a outros cátions aumentou de várias ordens de magnitude. A sensibilidade de um eletrodo de estado sólido não pode ser melhorada pela diminuição da concentração da solução interna do eletrodo, pois a concentração do analito é controlada pela solubilidade do cristal do sal inorgânico, que forma a membrana sensível ao íon.

Eletrodos Compostos

Os **eletrodos compostos** contêm um eletrodo convencional envolvido por uma membrana que isola (ou produz) o analito ao qual o eletrodo responde. Um eletrodo sensível a CO_2 gasoso é mostrado na Figura 15-17. Ele consiste em um eletrodo comum de vidro para pH, envolvido por uma solução eletrolítica dentro de uma membrana semipermeável feita de borracha, Teflon ou polietileno.[5] Um eletrodo de referência de prata-cloreto de prata é imerso na solução eletrolítica. Quando o CO_2 se difunde através da membrana semipermeável ele abaixa o pH no compartimento do eletrólito. A resposta do eletrodo de vidro à mudança do pH é registrada, sendo uma medida da concentração de CO_2 do lado de fora do eletrodo.

Outros gases ácidos ou básicos, incluindo NH_3, SO_2, H_2S, NO_x (óxidos de nitrogênio) e HN_3 (ácido hidrazoico), podem ser detectados da mesma maneira. Esses eletrodos podem ser usados para medir gases em solução ou na *fase gasosa*. Alguns engenhosos eletrodos compostos contêm um eletrodo convencional revestido com uma enzima que catalisa uma reação do analito. O produto da reação é detectado pelo eletrodo. Os eletrodos compostos baseados em enzimas estão entre os mais seletivos porque as enzimas tendem a ser extremamente específicas em reagir apenas com as espécies de interesse.

Figura 15-17 Eletrodo sensível a CO_2 gasoso.

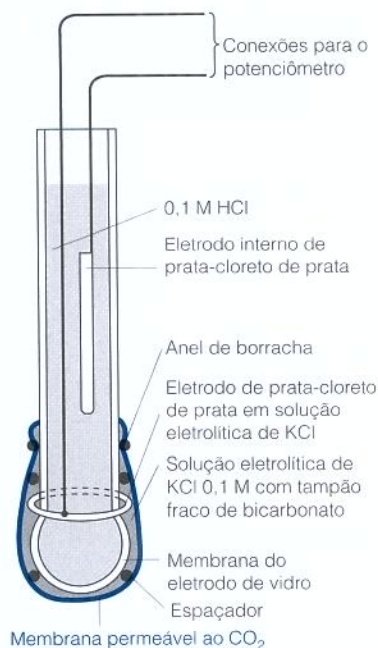
Pergunte a Você Mesmo

15-E. O Boxe 6-1 discutiu as espécies de nitrogênio encontradas em um aquário de água salgada. Vamos agora considerar a determinação de amônia num tanque de criação de peixes usando um eletrodo composto seletivo para amônia. No procedimento misturam-se 100 mL de amostra ou de um padrão com 1,0 mL de NaOH 10 M, e então mede-se o NH_3 com um eletrodo. A finalidade do NaOH é elevar o pH acima de 11 a fim de que a amônia esteja na forma NH_3 e não NH_4^+. (Em um procedimento mais rigoroso, adiciona-se EDTA antes do NaOH para mascarar íons metálicos e deslocar o NH_3 dos complexos metálicos.)

(a) Uma série de padrões forneceu as leituras vistas a seguir. Trace uma curva de calibração do potencial (mV) *versus* log(concentração de nitrogênio em partes por milhão – mg/L) e determine a equação da linha reta pelo método dos mínimos quadrados. (A calibração é feita em termos de nitrogênio nos padrões originais. Não há fator de diluição a ser considerado para o NaOH.)

Concentração de nitrogênio como NH_3 em ppm (mg/L)	log[N]	Potencial do eletrodo (mV *versus* E.C.S.)
0,100	−1,000	72
0,500	−0,301	42
1,000	0,000	25

(b) Dois estudantes mediram NH_3 no aquário e observaram valores de 106 e 115 mV. Que concentração de nitrogênio como NH_3 deve ser registrada por estudante?

(c) Água do mar sintética para aquário é preparada adicionando-se sal marinho comercial ao volume correto de água destilada. Existe um nível indesejável da impureza NH_4Cl na mistura de sais. Por isso, as instruções de preparo pedem que a água recém-preparada seja aerada por várias horas para remover $NH_3(g)$ antes de adicioná-la ao tanque contendo peixes vivos. Um estudante mediu a concentração de NH_3 na água do mar recém-preparada antes da aeração e observou um potencial de 56 mV. Qual é a concentração de NH_3 na água do mar recém-preparada?

Linda A. Hughes

Equações Importantes

Diferença de potencial da célula completa	$E = E_+ - E_-$ (vista no Capítulo 14) E_+ = potencial do eletrodo conectado ao terminal + do medidor E_- = potencial do eletrodo conectado ao terminal – do medidor
Titulação de X^- com M^+	Antes do V_e: $[M^+] = K_{ps}/[X^-]$ No V_e: $[M^+] = [X^-] = \sqrt{K_{ps}}$ Após V_e: $[M^+] = \frac{\text{número de mols de } M^+ \text{ em excesso}}{\text{volume total}}$
Resposta do eletrodo de pH de vidro	$E = \text{constante} + \beta(0{,}059\ 16)\Delta pH$ ΔpH = – (pH do analito) – (pH da solução interna) β ($\approx$1,00) é medido com tampões-padrão constante = potencial de assimetria (medido por calibração)
Resposta do eletrodo íon-seletivo	$E = \text{constante} + \beta\left(\frac{0{,}059\ 16}{n}\right)\log\left[[A] + \sum_X (k_{A,X}[X])\right]$ A = íon analito com carga n X = íon interferente com carga n $k_{A,X}$ = coeficiente de seletividade

Termos Importantes

coeficiente de seletividade
eletrodo combinado
eletrodo composto
eletrodo de vidro
eletrodo íon-seletivo
eletrodo íon-seletivo de base líquida
eletrodo íon-seletivo de estado sólido
potencial de junção
potenciometria

Problemas

15-1. Uma célula eletroquímica foi preparada pela imersão de um fio de cobre e de um eletrodo de Ag | AgCl saturado em uma solução de $CuSO_4$ 0,10 M. O fio de Cu foi ligado ao terminal positivo de um potenciômetro e o eletrodo de calomelano foi ligado ao terminal negativo.
(a) Escreva a meia reação para o eletrodo de Cu.
(b) Escreva a equação de Nernst para o eletrodo de Cu.
(c) Calcule a diferença de potencial da célula eletroquímica.

15-2. Eletrodos de Pt e de calomelano saturado são mergulhados em uma solução contendo $Br_2(aq)$ 0,002 17 M e Br^- 0,234 M.
(a) Escreva a reação que ocorre no eletrodo de Pt e determine o potencial de meia célula, E_+.
(b) Encontre o potencial líquido da célula, E.

15-3. 50,00 mL de uma solução de NaSCN 0,100 M foram titulados com uma solução de $AgNO_3$ 0,200 M na célula eletroquímica da Figura 15-1. Determine $[Ag^+]$ e E em V_{Ag^+} = 0,1; 10,0; 25,0 e 30,0 mL, e esboce a curva de titulação.

15-4. 10,00 mL de uma solução de $AgNO_3$ 0,050 0 M foram titulados com uma solução de NaBr 0,025 0 M na célula eletroquímica da Figura 15-1. Determine o potencial da célula eletroquímica em V_{Br^-} = 0,1; 10,0; 25,0 e 30,0 mL, e esboce a curva de titulação.

15-5. 25,00 mL de uma solução de NaCl 0,050 0 M foram titulados com uma solução de $AgNO_3$ 0,025 0 M na célula eletroquímica da Figura 15-1. Determine $[Ag^+]$ e E em V_{Ag^+} = 0,1; 10,0; 50,0 e 60,0 mL, e esboce a curva de titulação.

15-6. *Um problema mais avançado.* 50,0 mL de uma solução de NaCl 0,100 M foram titulados com uma solução de $Hg_2(NO_3)_2$ 0,100 M em uma célula similar àquela da Figura 15-1, mas com um eletrodo de mercúrio no lugar do eletrodo de prata. A célula é representada por E.C.S. ‖ reação de titulação | Hg(l).
(a) Escreva a reação de titulação e encontre o volume de equivalência.
(b) O equilíbrio eletroquímico no eletrodo de mercúrio é $Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$. Deduza uma equação para o potencial da célula análoga à Equação 15-1.
(c) Obtenha o potencial da célula eletroquímica quando da adição dos seguintes volumes de $Hg_2(NO_3)_2$: 0,1; 10,0; 25,0; 30,0 mL. Esboce a curva de titulação.

15-7. Que lado da junção líquida KNO_3 0,1 M | NaCl 0,1 M será negativo? Explique sua resposta.

15-8. Na Tabela 15-3 a junção líquida HCl 0,1 M | KCl 0,1 M tem um potencial de +27 mV, e a junção HCl 0,1 M | KCl 3,5 M apresenta um potencial de +3,1 mV. Qual lado de cada uma das junções será positivo? Por que o potencial é muito menor com KCl 3,5M do que com KCl 0,1 M?

15-9. Se o eletrodo C na Figura 15-10 for colocado em uma solução de pH 11,0, qual será a leitura do pH?

15-10. Suponha que o eletrodo externo Ag | AgCl na Figura 15-7 é preenchido com NaCl 0,1 M no lugar de KCl saturado. Suponha que o eletrodo é calibrado em um tampão diluído contendo KCl 0,1 M em pH 6,54 a 25°C. O eletrodo é então mergulhado em um segundo tampão *de mesmo pH* e à mesma temperatura, mas ele contém KCl 3,5 M.

(a) Use a Tabela 15-3 para estimar a mudança do potencial de junção líquida e de quanto variará o pH a ser lido.

(b) Suponha que uma mudança no potencial de junção líquida leva o pH aparente de 6,54 para 6,60. Qual a porcentagem relativa à mudança da [H^+]?

15-11. Por que a medida da [H^+] com um eletrodo de pH é algo inexata, enquanto a determinação do ponto final em uma titulação ácido-base com um eletrodo de pH pode ser muito exata?

15-12. Explique o princípio de funcionamento dos eletrodos íon-seletivos de membrana líquida.

15-13. Qual a diferença entre um eletrodo íon-seletivo composto e um eletrodo íon-seletivo simples?

15-14. Qual a informação do coeficiente de seletividade? É melhor termos um coeficiente de seletividade grande ou pequeno?

15-15. Um eletrodo íon-seletivo para H^+ no formato de uma micropipeta, similar àquela para o eletrodo de NH_4^+ no Boxe 15-2, foi construído para medir o pH no interior de grandes células vivas, pressionando-as com o eletrodo (e também com um pequeno eletrodo de referência).[6] O trocador de íons na ponta do eletrodo íon-seletivo para H^+ foi feito com tridodecilamina [$(C_{12}H_{25})_3N$] a 10% em massa e tetrafenilborato de sódio a 0,7 % em massa dissolvido em *o*-nitrofenil octil éter. A seletividade para H^+ em relação aos íons Na^+, K^+, Mg^{2+} e Ca^{2+} é suficientemente elevada para medidas intra- e extracelulares sem interferência significativa desses íons metálicos. Explique como esse eletrodo funciona.

15-16. Qual será a variação do potencial de um eletrodo íon-seletivo ao Mg^{2+}, se o eletrodo é retirado de uma solução de $MgCl_2$ $1{,}00 \times 10^{-4}$ M e colocado em uma solução de $MgCl_2$ $1{,}00 \times 10^{-3}$ M?

15-17. O potencial elétrico devido a presença do íon F^- na água não fluoretada em Foxboro, Massachusetts, EUA, foi 40,0 mV mais positivo que o potencial da água de torneira em Providence, Rhode Island, EUA, quando medido por um eletrodo seletivo para o íon F^-, com uma resposta que segue, a 25°C, a equação de Nernst. A cidade de Providence mantém sua água fluoretada no nível recomendado de $1{,}00 \pm 0{,}05$ mg de F^-/L. Qual é a concentração de F^- em mg/L na água da cidade de Foxboro? (Despreze, em seus cálculos, a incerteza.)

15-18. Um eletrodo seletivo para o íon cianeto obedece à equação $E = \text{constante} - (0{,}059\ 16)\log[CN^-]$. O potencial medido foi $-0{,}230$ V quando o eletrodo foi imerso em uma solução de NaCN $1{,}00 \times 10^{-3}$ M.

(a) Calcule o valor da constante na equação para o eletrodo.

(b) Determine a concentração de CN^- se $E = -0{,}300$ V.

15-19. O coeficiente de seletividade, k_{Li^+,K^+}, para um eletrodo sensível ao íon Li^+ é 5×10^{-3}. Quando esse eletrodo é imerso em uma solução de Li^+ $3{,}44 \times 10^{-4}$ M o potencial medido é $-0{,}333$ V *versus* E.C.S. Qual será o potencial se íons Na^+ forem adicionados para obter uma concentração 0,100 M em Na^+? Se você não soubesse que o Na^+ é um interferente, qual seria a concentração aparente de Li^+ que produz o mesmo potencial da solução que contém Na^+?

15-20. Um eletrodo íon-seletivo para Ca^{2+} apresenta coeficiente de seletividade $k_{Ca^{2+},Mg^{2+}} = 0{,}010$. Qual será o potencial de eletrodo se uma solução de Mg^{2+} 1,0 mM for adicionada a uma solução de Ca^{2+} 0,100 mM? Que porcentagem da [Ca^{2+}] deve mudar para que ocorra a mesma variação do potencial?

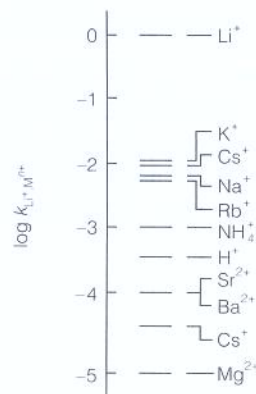
15-21. Um eletrodo sensível ao gás amônia forneceu os seguintes pontos de calibração quando todas as soluções continham NaOH 1 M:

NH_3 (M)	E (mV)	NH_3 (M)	E (mV)
$1{,}00 \times 10^{-5}$	268,0	$5{,}00 \times 10^{-4}$	368,0
$5{,}00 \times 10^{-5}$	310,0	$1{,}00 \times 10^{-3}$	386,4
$1{,}00 \times 10^{-4}$	326,8	$5{,}00 \times 10^{-3}$	427,6

Uma amostra de comida seca pesando 312,4 mg foi digerida pelo procedimento Kjeldahl (Seção 10-6) para converter todo o nitrogênio em NH_4^+. A solução da digestão foi diluída a 1,00 L, e 20,0 mL foram transferidos para um balão volumétrico de 100 mL. A alíquota de 20,0 mL foi tratada com 10,0 mL de NaOH 10,0 M e NaI suficiente para complexar o Hg do catalisador da digestão; a seguir foi diluída a 100,0 mL. A medida com o eletrodo de amônia forneceu uma leitura de 339,3 mV.

(a) A partir dos dados de calibração, encontre a [NH_3] na solução no balão volumétrico (100 mL).

(b) Calcule a porcentagem em massa de nitrogênio na amostra de comida.

15-22. As seletividades para um eletrodo seletivo ao íon Li^+ são indicadas no diagrama a seguir. Qual o íon de metal alcalino (Grupo I) que causa a maior interferência?

15-23. **(a)** Escreva uma expressão análoga à Equação 15-8 para a resposta de um eletrodo íon-seletivo de La^{3+} ao íon La^{3+}.

(b) Se $\beta \approx 1{,}00$, de quantos milivolts mudará o potencial quando o eletrodo for removido de uma solução de $LiClO_4$ $1{,}00 \times 10^{-4}$ M e colocado em uma solução de $LiClO_4$ $1{,}00 \times 10^{-3}$?

(c) De quantos milivolts mudará o potencial de eletrodo quando ele for removido de uma solução de $LiClO_4$ $2{,}36 \times 10^{-4}$ M e colocado em uma solução de $LiClO_4$ $4{,}44 \times 10^{-3}$?

(d) O potencial de eletrodo é + 100 mV em $LiClO_4$ $1{,}00 \times 10^{-4}$ M, e o coeficiente de seletividade $k_{La^{3+},Fe^{3+}}$ é $\frac{1}{1200}$. Qual será o potencial após a adição de Fe^{3+} 0,010 M?

15-24. Os dados a seguir foram obtidos quando um eletrodo seletivo para o íon Ca^{2+} foi imerso em uma série de soluções-padrão.

Ca^{2+} (M)	E (mV)
$3{,}38 \times 10^{-5}$	−74,8
$3{,}38 \times 10^{-4}$	−46,4
$3{,}38 \times 10^{-3}$	−18,7
$3{,}38 \times 10^{-2}$	+10,0
$3{,}38 \times 10^{-1}$	+37,7

(a) Construa um gráfico de E *versus* $\log[Ca^{2+}]$. Calcule o coeficiente angular e a interseção com o eixo y (e seus respectivos desvios-padrão) da melhor linha reta que passa pelos pontos usando sua planilha de mínimos quadrados do Capítulo 4.

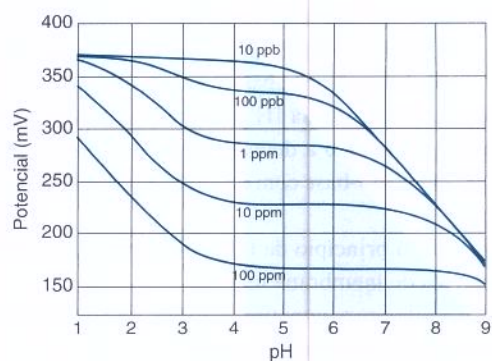
(b) Calcule a concentração de uma amostra que teve uma leitura de −22,5 mV.

(c) Sua planilha fornece a incerteza no $\log[Ca^{2+}]$. Usando os limites superior e inferior para $\log[Ca^{2+}]$, expresse a concentração de Ca^{2+} como $[Ca^{2+}] = x \pm y$.

15-25. Quatorze eletrodos íon-seletivos foram empregados para medir Ca^{2+} numa mesma solução com os seguintes resultados: $[Ca^{2+}]$ = 1,24; 1,13; 1,20; 1,20; 1,30; 1,12; 1,27; 1,19; 1,27; 1,22; 1,23; 1,23; 1,25; 1,24 mM. Determine o intervalo de confiança a 95% para a média. Se a concentração real é 1,19 mM, os resultados dos eletrodos íon-seletivos estão dentro do erro experimental do valor conhecido no intervalo de confiança a 95%?

15-26. *Tampão de íon metálico*: considere a reação de Pb^{2+} com EDTA para formar um complexo metálico: $Pb^{2+} + EDTA \overset{K_f'}{\rightleftharpoons} PbY^{2-}$, onde EDTA representa todas as formas de EDTA não ligadas ao metal (Equações 13-1 e 13-7). A constante efetiva de formação, K_f', se relaciona com a constante de formação, K_f, por meio da equação $K_f' = \alpha_{Y^{4-}} K_f$, onde $\alpha_{Y^{4-}}$ é a fração de EDTA não ligado na forma Y^{4-}. Podemos preparar um tampão de íon chumbo fixando as concentrações de PbY^{2-} e de EDTA. Conhecendo essas duas concentrações e a constante de formação, podemos obter $[Pb^{2+}]$. O tampão de íon chumbo usado no eletrodo para a curva mais escura da Figura 15-16 foi preparada misturando 0,74 mL de $Pb(NO_3)_2$ 0,10 M com 100,0 mL de Na_2EDTA 0,050 M. No pH medido, 4,34, $\alpha_{Y^{4-}} = 1{,}5 \times 10^{-8}$ (Equação 13-5). Mostre que $[Pb^{2+}] = 1{,}0 \times 10^{-12}$ M.

Como Você Faria Isso?

15-27. O gráfico seguinte mostra o efeito do pH na resposta de um eletrodo íon-seletivo de membrana líquida para nitrito (NO_2^-). Em condições ideais, a resposta deve ser fixa e independente do pH.

Resposta de um eletrodo íon-seletivo para nitrito. A região sombreda corresponde à resposta aproximadamente independente do pH. [De S. J. West e X. Wen, *Am. Environ. Lab.* setembro 1997, 15.]

(a) O nitrito é a base conjugada do ácido nitroso. Por que as curvas se elevam em pH baixo?

(b) Por que as curvas decrescem em valores de pH elevados?

(c) Qual é o pH ótimo para emprego deste eletrodo?

(d) Meça pontos no gráfico no pH ótimo e construa uma curva de potencial (milivolts) *versus* $\log[NO_2^-]$. Qual é a menor concentração possível para se obter uma resposta linear?

15-28. Considere a célula eletroquímica: $Ag(s) \mid Ag^+(aq, c_l) \parallel Ag^+(aq, c_r) \mid Ag(s)$, onde c_l é a concentração de Ag^+ na meia-célula esquerda, e c_r é a concentração de Ag^+ na meia-célula direita. Quando ambas as células contêm $AgNO_3$ 0,010 M, o potencial medido é próximo de zero. Quando a solução na meia-célula direita é substituída por 15,0 mL de $AgNO_3$ 0,020 M e 15,0 mL de NH_3 0,200 M, o potencial muda para −0,289 V. Sob essas condições, praticamente toda a prata na meia-célula direita está na forma de $Ag(NH_3)_2^+$. Com base no potencial medido, encontre a constante de formação (chamada β_2) para a reação $Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$.

Notas e Referências

1. E. Bakker, P. Bühlmann, e E. Pretsch, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3083.

2. A preparação de um eletrodo de vidro a partir de um enfeite de vidro de uma árvore de Natal é um experimento instrutivo: R. T. da Rocha, I. G. R. Gutz e C. L. do Lago, *J. Chem. Ed.* **1995**, *72*, 1135.

3. O eletrodo de referência no eletrodo combinado Ross é Pt | I_2, I^-. Esse eletrodo aumenta a precisão e a exatidão em relação aos eletrodos de pH convencionais [R. C. Metcalf, *Analyst* **1987**, *112*, 1573].

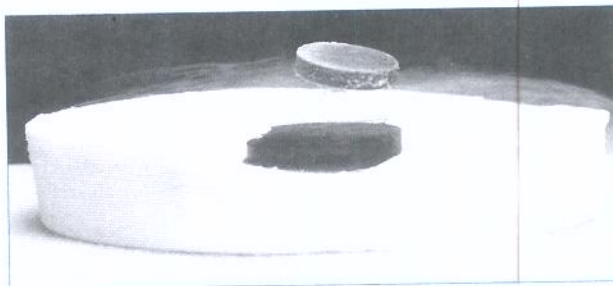
4. Para uma revisão, veja E. Bakker e E. Pretsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5660.

5. Construa um eletrodo composto para o CO_2: S. Kocmur, E. Cortón, L. Haim, G. Locascio e L. Galagosky, *J. Chem. Ed.* **1999**, *76*, 1253.

6. D. Ammann, F. Lanter, R. A. Steiner, P. Schulthess, Y. Shijo e W. Simon, *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 2267.

Leitura Complementar

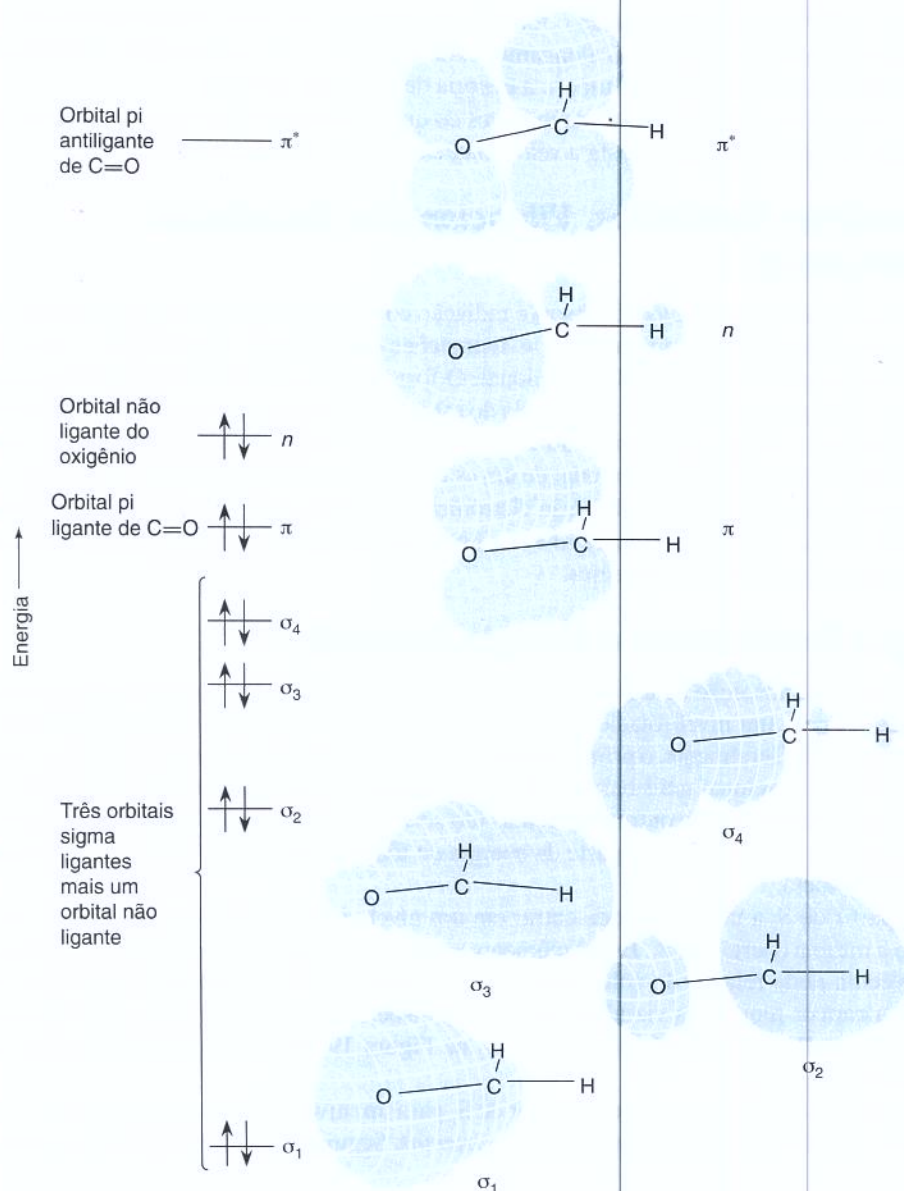
História dos eletrodos íon-seletivos: M. S. Frant, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 159; J. Ruzicka, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 171; e C. C. Young, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 177.

Supercondutores de Alta Temperatura

Um ímã permanente levita acima de um disco supercondutor resfriado em um recipiente contendo nitrogênio líquido. As titulações redox são cruciais para a determinação da composição química de um supercondutor. [Foto: Cortesia de D. Cornelius e T. Vanderah, Michelson Laboratory.]

Supercondutores são materiais que perdem toda sua resistência elétrica quando resfriados abaixo de uma temperatura crítica. Antes de 1987 todos os supercondutores conhecidos necessitavam que o resfriamento fosse feito em temperaturas próximas à do hélio líquido (4 K), um processo que é muito caro e impraticável para a maioria das aplicações. Em 1987 um passo gigantesco foi dado quando foram descobertos os supercondutores de "alta temperatura", materiais que conservam sua supercondutividade acima do ponto de ebulição do nitrogênio líquido (77 K).

A característica mais surpreendente de um supercondutor é a levitação magnética, mostrada na figura vista acima. Quando um campo magnético é aplicado a um material supercondutor uma corrente elétrica flui na superfície externa do material, de tal forma que o campo magnético aplicado é cancelado exatamente pelo campo magnético induzido no supercondutor, e o campo líquido dentro do material é zero. A eliminação do campo magnético de um supercondutor é chamada de *efeito Meissner*.

Um protótipo de supercondutor de alta temperatura é o óxido de ítrio-bário-cobre, $YBa_2Cu_3O_7$, no qual dois terços do cobre estão no estado de oxidação +2 e um terço se encontra no estado pouco usual +3. Outro exemplo é o $Bi_2Sr_2(Ca_{0,8}Y_{0,2})Cu_2O_{8,295}$, no qual o estado de oxidação médio do cobre é +2,105 e o estado de oxidação médio do bismuto é +3,090 (que corresponde formalmente a uma mistura de Bi^{3+} e de Bi^{5+}). O método mais seguro de determinar essas composições complexas é através das titulações redox, descritas no último problema deste capítulo.

Figura 19-17 Diagrama de orbital molecular da molécula de formaldeído, mostrando os níveis de energia e as formas dos orbitais. O sistema de coordenadas da molécula foi definido na Figura 19-6. [De W. L. Jorgensen e L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals* (New York: Academic Press, 1973).]

(n) para um orbital pi antiligante (π^*). Existem de fato duas transições possíveis, dependendo dos números quânticos de spin no estado excitado. O estado em que os spins estão em posição oposta na Figura 19-18 é chamado de **estado singleto**. Se os spins estiverem paralelos, chamamos o estado excitado de **estado tripleto**.

Os estados singleto e tripleto de menor energia são chamados de S_1 e T_1, respectivamente. Em geral T_1 possui energia menor que S_1. No formaldeído a transição $n \rightarrow \pi^*(T_1)$, de fraca intensidade, precisa absorver luz visível com um comprimento de onda de 397 nm. A transição $n \rightarrow \pi^*(S_1)$, mais intensa, ocorre quando é absorvida radiação ultravioleta com um comprimento de onda de 355 nm.

Embora o formaldeído seja plano no seu estado fundamental (S_0), ele é piramidal tanto nos estados excitados S_1 (Figura 19-16) quanto no T_1. A promoção de um elétron não ligante a um orbital C—O antiligante enfraquece e prolonga a ligação C—O e muda a geometria molecular.

Figura 19-18 Diagrama mostrando os dois estados eletrônicos possíveis que surgem a partir de uma transição $n \rightarrow \pi^*$. (*a*) Estado singleto excitado, S_1. (*b*) Estado tripleto excitado, T_1. Os termos *singleto* e *tripleto* são usados porque o estado tripleto se divide em três níveis de energia ligeiramente diferentes em um campo magnético, mas o estado singleto não se divide.

Estados Vibracional e Rotacional do Formaldeído

As radiações infravermelha e de micro-ondas não são suficientemente energéticas para induzirem transições eletrônicas, mas elas podem modificar o movimento vibracional ou rotacional de uma molécula. Os seis modos de vibração do formaldeído são apresentados na

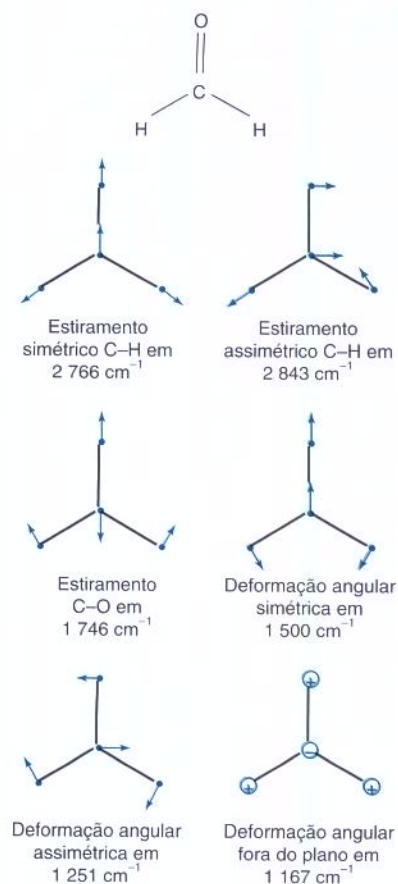



Figura 19-19 Os seis modos de vibração da molécula do formaldeído. O número de onda da radiação infravermelha necessário para estimular cada tipo de movimento é definido em unidades de centímetro recíproco, cm^{-1}.

Figura 19-19. Por exemplo, quando o formaldeído absorve um fóton infravermelho com um número de onda de 1746 cm^{-1} o alongamento da ligação C—O é estimulado. As oscilações dos átomos aumentam de amplitude, e a energia da molécula aumenta.

As energias rotacionais são ainda menores do que as energias vibracionais. A absorção de radiação de micro-ondas aumenta a velocidade de rotação de uma molécula.

Transições Eletrônicas, Vibracionais e Rotacionais Combinadas

Em geral, quando uma molécula absorve radiação com energia suficiente para provocar uma transição eletrônica ocorrem também as **transições rotacional e vibracional** – isto é, mudanças nos estados vibracional e rotacional. O formaldeído pode absorver um fóton com a energia certa para (1) promover a molécula do estado eletrônico S_0 para o estado eletrônico S_1; (2) aumentar a energia vibracional do estado vibracional fundamental de S_0 para um estado vibracional excitado de S_1; e (3) mudar de um estado rotacional de S_0 para um estado rotacional diferente de S_1. As bandas de absorção eletrônica geralmente são muito largas (~100 nm nas Figuras 18-5 e 18-9) porque vários níveis vibracionais e rotacionais diferentes são excitados em energias ligeiramente diferentes.

O que Acontece com a Energia Absorvida?

Suponha que a absorção de um fóton promova uma molécula de um estado eletrônico fundamental, S_0, para um nível rotacional e vibracional excitado do estado eletrônico excitado S_1 (Figura 19-20). Geralmente, o primeiro processo após essa absorção é a *relaxação vibracional* para o nível vibracional mais baixo de S_1. Nessa transição, chamada de R_1 na Figura 19-20, a energia é transferida para outras moléculas (do solvente, por exemplo) através de colisões. O efeito líquido é a conversão de parte da energia do fóton absorvido em calor, que se distribui por todo o meio.

A partir de S_1 a molécula pode entrar em um nível vibracional altamente excitado de S_0 tendo a mesma energia de S_1. Esse fenômeno é conhecido como *conversão interna*. A seguir, a molécula pode relaxar de volta para o estado vibracional fundamental, transferindo sua energia para as moléculas vizinhas através de colisões. Se uma molécula segue a sequência absorção → R_1 → conversão interna → R_2 na Figura 19-20, toda a energia do fóton será convertida em calor.

Por outro lado, a molécula pode passar de S_1 para um nível vibracional excitado de T_1. Tal evento é conhecido como *cruzamento intersistemas*. Seguindo o processo de relaxação R_3, a

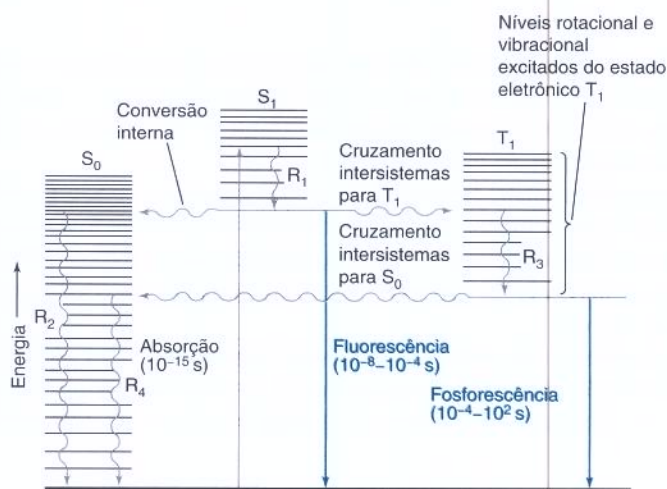



Figura 19-20 Processos físicos que podem ocorrer depois que uma molécula absorve um fóton ultravioleta ou visível. S_0 é o estado eletrônico fundamental da molécula. S_1 e T_1 são os estados excitados singleto e tripleto mais baixos, respectivamente. As setas retas representam os processos envolvendo fótons, e as setas onduladas são as transições não radiativas. R representa a relaxação vibracional.

molécula se encontra no nível vibracional de menor energia de T_1. A partir daqui a molécula pode sofrer um segundo cruzamento intersistemas para S_0, seguido pela relaxação R_4, o que libera calor.

A molécula pode também relaxar de S_1 ou de T_1 para S_0 emitindo um fóton. A transição $S_1 \rightarrow S_0$ é chamada de **fluorescência** (Demonstração 19-1), e a transição $T_1 \rightarrow S_0$ é chamada **fosforescência**. (A fluorescência e a fosforescência podem terminar em qualquer um dos níveis vibracionais de S_0, não apenas no estado fundamental mostrado na Figura 19-20.) As velocidades relativas de conversão interna, cruzamento intersistemas, fluorescência e fosforescência dependem do solvente e de condições como temperatura e pressão. Observa-se na Figura 19-20 que a fosforescência ocorre em menor energia (maiores comprimentos de onda) do que a fluorescência.

As moléculas geralmente decaem do estado excitado por meio de colisões, e não pela emissão de luz. O *tempo de vida* da fluorescência é sempre muito curto (10^{-8} a 10^{-4} s). O tempo de vida da fosforescência é muito longo (10^{-4} a 10^{2} s). A fosforescência é mais rara do que a fluorescência, pois uma molécula no estado T_1 tem uma boa chance de sofrer decaimento por colisões antes que a fosforescência possa ocorrer.

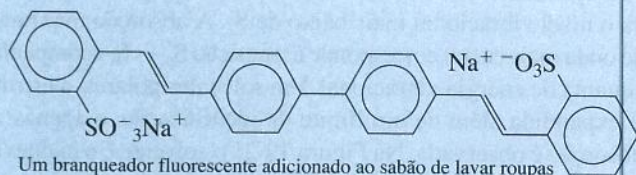
Conversão interna é uma transição não radiativa entre estados com os mesmos números quânticos de spin (por exemplo, $S_1 \rightarrow S_0$).

Cruzamento intersistemas é uma transição não radiativa entre estados com números quânticos de spin diferentes (por exemplo, $T_1 \rightarrow S_0$).

Fluorescência é a emissão de um fóton durante uma transição entre estados com o mesmo número quântico de spin (isto é, $S_1 \rightarrow S_0$).

Fosforescência é a emissão de um fóton durante uma transição entre estados com números quânticos de spin diferentes (p. ex., $T_1 \rightarrow S_0$).

Demonstração 19-1 A Fluorescência ao Nosso Redor[1,2,3]

Um branqueador fluorescente adicionado ao sabão de lavar roupas

Os tecidos brancos às vezes se tornam "mais brancos" graças a um corante fluorescente. Ligue uma lâmpada ultravioleta em uma sala escura e ilumine as pessoas que estão na frente da sala. (*As vítimas não devem olhar diretamente para a lâmpada*, porque a radiação ultravioleta é nociva aos olhos.) Você descobrirá várias emissões dos tecidos brancos, incluindo blusas, calças, cadarços de sapatos e outros tantos itens. Você se surpreenderá também de ver a fluorescência dos dentes e de áreas recém-contundidas da pele que não apresentam a superfície machucada.

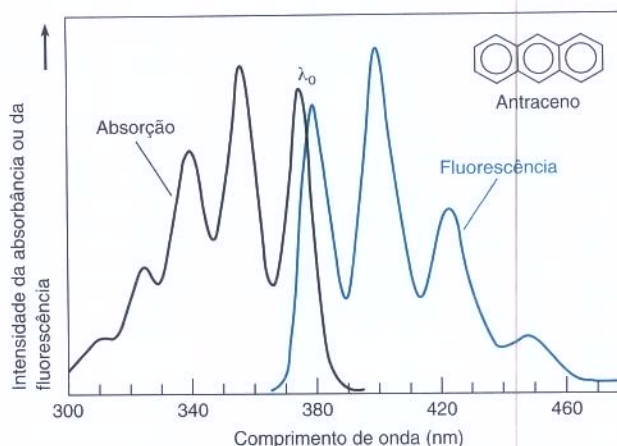
Uma lâmpada fluorescente é um tubo de vidro contendo vapor de Hg; as paredes internas são revestidas com *fósforo* (uma substância luminescente), que consiste em um halofosfato de cálcio ($Ca_5(PO_4)_3F_{1-x}Cl_x$) dopado com Mn^{2+} e Sb^{3+}. (*Dopar* significa adicionar intencionalmente uma impureza, denominada *dopante*.) Os átomos de mercúrio, promovidos a um estado excitado pela corrente elétrica que circula pela lâmpada, retornam ao estado fundamental e emitem principalmente radiação ultravioleta em 254 e 185 nm. Essa radiação é absorvida pelo Sb^{3+}, e alguma energia é transferida para o Mn^{2+}. O Sb^{3+} emite luz azul e o Mn^{2+} emite luz amarela, com o espectro de emissão combinado, visto na figura a seguir, parecendo ser luz branca.

Espectro de emissão de uma lâmpada fluorescente. [A. DeLuca, *J. Chem. Educ.* **1980**, *57*, 541.]

As lâmpadas fluorescentes são mais eficientes do que as lâmpadas incandescentes na conversão da energia elétrica em luz. Num futuro próximo as lâmpadas de diodo emissor de luz (LED) podem se tornar mais eficientes do que as lâmpadas fluorescentes. Uma maneira simples de reduzir as emissões dos gases do efeito estufa é substituir as lâmpadas incandescentes por modelos fluorescentes. A substituição de uma lâmpada incandescente de 75 W por uma fluorescente compacta de 18 W economiza 57 W. Ao longo da vida útil de 10 000 h de uma lâmpada fluorescente você reduzirá a emissão de CO_2 em torno de 600 kg e colocará 10 kg a menos de SO_2 na atmosfera (veja Problema 19-21). Mas, cuidado! Uma lâmpada fluorescente contém mercúrio e deve ser reciclada em um centro de coleta onde o mercúrio será retirado das lâmpadas. As lâmpadas fluorescentes não devem ser descartadas junto com o lixo domiciliar.

Lâmpada	Eficiência (lumens por watt)
Fluorescente de 32 W	85–95
Fluorescente compacta	48–60
Halógena tubular T3	20
Incandescente de 100 W	17
Lanterna (incandescente)	<6

Lúmen (lm) é uma medida do fluxo luminoso. 1 lm = energia radiante emitida em um ângulo sólido de 1 estereorradiano (sr) por uma fonte que irradia 1/683 W/sr uniformemente em todas as direções a uma frequência de 540 THz (próximo ao meio da região visível do espectro).
FONTE: http://www.otherpower.com/otherpower_lighting.html.

Figura 19-21 Os espectros do antraceno mostram aproximadamente a típica relação especular entre a absorção e a fluorescência. Esta última ocorre em menor energia (maior comprimento de onda) do que a absorção. [De C. M. Byron e T. C. Werner, *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*, 433.]

Um exemplo de emissão em menor energia (maior comprimento de onda) do que a absorção é mostrado na Prancha 20 do encarte em cores, no qual a luz azul absorvida por um cristal leva a uma emissão na região do *vermelho*.

A Figura 19-21 compara os espectros de absorção e fluorescência do antraceno. A fluorescência ocorre em energia menor e é aproximadamente a imagem especular do espectro de absorção. Para compreender essa relação especular, consideremos os níveis de energia na Figura 19-22.

No espectro de absorção o comprimento de onda λ_0 corresponde à transição do nível vibracional fundamental de S_0 para o nível vibracional mais baixo de S_1. A absorção máxima em maior energia (comprimento de onda mais curto) corresponde à transição $S_0 \rightarrow S_1$ acompanhada pela absorção de um ou mais quanta de energia vibracional. Em solventes polares, a estrutura vibracional é frequentemente expandida além de um limite de identificação, e apenas uma forma alargada da região de absorção é observada. Na Figura 19-21 o solvente é o cicloexano, um solvente apolar, e a estrutura vibracional é facilmente observada.

Após a absorção a molécula excitada vibracionalmente S_1 relaxa de volta para o nível vibracional mais baixo de S_1 antes de emitir qualquer radiação. A emissão de S_1, na Figura

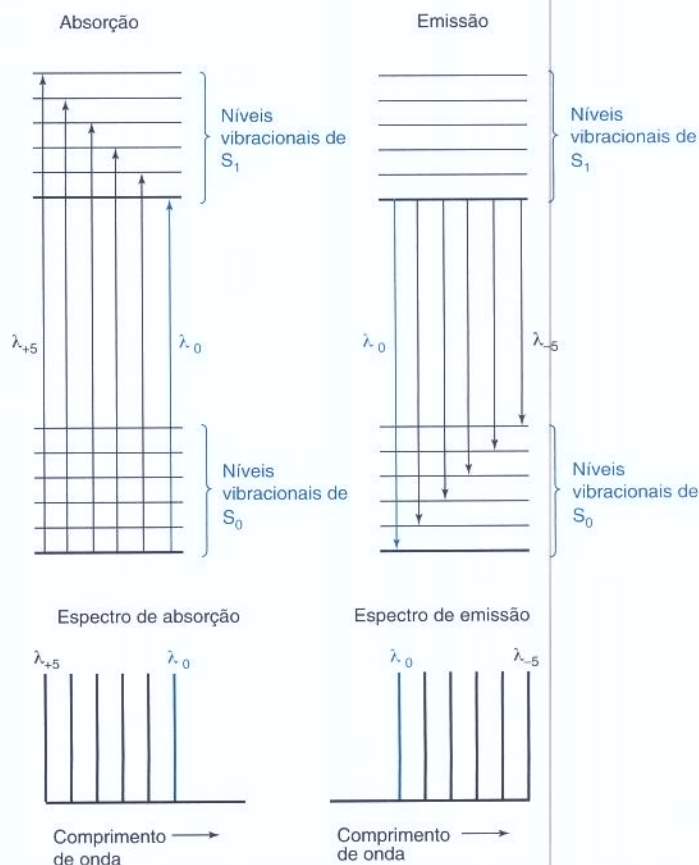



Figura 19-22 Diagrama de níveis de energia mostrando por que uma estrutura é vista nos espectros de absorção e de emissão e por que os espectros são aproximadamente imagens especulares. Na absorção o comprimento de onda λ_0 corresponde à menor energia e λ_{+5} à maior energia. Na emissão, o comprimento de onda λ_0 corresponde à maior energia e λ_{-5} à menor energia.

19-22, pode ir para qualquer nível vibracional de S_0. A transição de maior energia surge no comprimento de onda λ_0, com uma série de picos seguidos em uma região de maior comprimento de onda. Os espectros de absorção e emissão terão uma relação aproximada de uma imagem especular se os espaçamentos entre os níveis vibracionais forem aproximadamente iguais e se as probabilidades de transição forem semelhantes.

Outra consequência possível da absorção de radiação é a quebra de ligações químicas. Uma reação **fotoquímica** é uma reação química iniciada pela absorção de radiação (como na reação $O_2 \xrightarrow{h\nu} 2O$ na alta atmosfera mencionada na abertura do Capítulo 18). Algumas reações químicas (não iniciadas por luz) liberam energia na forma de luz, e esse fenômeno é denominado **quimioluminescência**. A luz de um vaga-lume ou de um bastão de luz (*light stick*)[4] é quimioluminescente.

Pergunte a Você Mesmo

19-D. **(a)** Qual é a diferença entre as transições eletrônica, vibracional e rotacional?
(b) Como a energia de um fóton absorvido pode ser liberada sem que haja emissão de radiação?
(c) Que processos levam à fluorescência e à fosforescência? Qual delas surge em energia mais elevada? Qual é a mais rápida?
(d) Por que a fluorescência tende a ser a imagem especular da absorção?
(e) Qual é a diferença entre fotoquímica e quimioluminescência?

19-5 Luminescência em Química Analítica

Luminescência é qualquer emissão de radiação eletromagnética e inclui fluorescência, fosforescência e outros processos possíveis. Na Figura 19-23 mede-se a luminescência por excitação de uma amostra em um comprimento de onda em que ela absorve ($\lambda_{excitação}$) e observação no comprimento de onda correspondente à emissão máxima ($\lambda_{emissão}$). A luminescência é observada perpendicularmente à direção incidente para minimizar a detecção da radiação dispersa. A radiação dispersa é a radiação incidente que é espalhada para os lados por partículas ou moléculas grandes presentes na amostra.

A luminescência é mais sensível do que a absorção. Imagine que você esteja num estádio esportivo à noite; as luzes estão apagadas, mas cada um dos 50 000 espectadores está segurando uma vela acesa. Se 500 pessoas apagarem suas velas, você dificilmente notará alguma diferença. Imagine agora que o estádio esteja completamente às escuras e, então, 500 pessoas acendem repentinamente suas velas. Nesse caso, o efeito visual será muito mais intenso. O primeiro exemplo é semelhante à mudança de transmitância de 100% para 99%. É muito difícil

A luminescência é mais sensível do que a absorbância para a detecção de concentrações muito baixas de um analito.

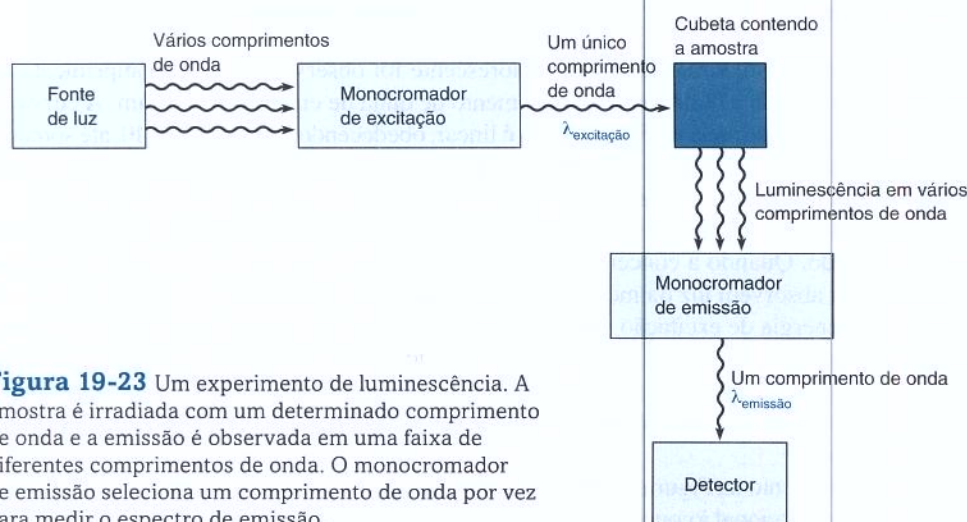



Figura 19-23 Um experimento de luminescência. A amostra é irradiada com um determinado comprimento de onda e a emissão é observada em uma faixa de diferentes comprimentos de onda. O monocromador de emissão seleciona um comprimento de onda por vez para medir o espectro de emissão.

Figura 19-24 Etapas percorridas por *uma molécula* de miosina se movendo ao longo de uma fibra de actina observadas por meio de um corante fluorescente ligado à miosina. A medida de 231 etapas por 32 moléculas forneceu um comprimento médio de 74 ± 5 nm por etapa. O conhecimento do comprimento de cada etapa permitiu que um dos dois postulados sobre a locomoção da miosina fosse rejeitado. [De: A. Yildiz e P. R. Selvin, *Acc. Chem. Res.* **2005,** *38,* 574.]

medirmos esta variação tão pequena, pois a luz de fundo das 50 000 velas é muito brilhante. O segundo exemplo é análogo à observação da luminescência de 1% das moléculas numa amostra. Contra um fundo escuro, a luminescência é considerável.

A luminescência é uma técnica tão sensível que os cientistas conseguem observar a emissão de uma *única molécula*. Por exemplo, o mecanismo pelo qual a proteína miosina "anda" ao longo das fibras da proteína actina para fazer com que os músculos se contraiam foi estudado marcando a miosina com um corante fortemente fluorescente. À medida que a miosina caminha ao longo da actina – ativada pela hidrólise do trifosfato de adenosina (ATP) – a posição do corante pode ser localizada com precisão de 1 nm por meio de uma análise estatística de sua emissão observada com um microscópio óptico (Figura 19-24).

Na análise quantitativa, a intensidade da luminescência (I) é proporcional à concentração da espécie emissora (c) em alguma faixa limitada de concentração:

A luminescência pode ser intensificada aumentando-se a potência da radiação incidente.

Relação entre a intensidade de emissão e a concentração:

$$I = kP_0c \qquad (19\text{-}10)$$

onde P_0 é a potência da radiação incidente e k é uma constante.

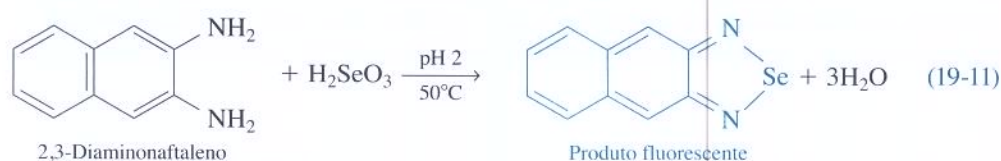
Determinação Fluorimétrica de Selênio em Castanhas-do-Pará

O selênio é um elemento traço essencial à vida. Por exemplo, a enzima contendo selênio, chamada de peroxidase glutationa, catalisa a destruição de peróxidos (ROOH) que causam danos às células. Por outro lado, em altas concentrações o selênio pode ser tóxico.

Para determinar a concentração de selênio em castanhas-do-pará digerimos 0,1 g de castanhas com 2,5 mL de HNO_3 70% em massa em um forno de micro-ondas, utilizando-se como recipiente uma bomba de teflon (Figura 2-18). O ácido selênico (H_2SeO_4) presente na amostra digerida é reduzido a ácido selenioso (H_2SeO_3) por meio de hidroxilamina (NH_2OH). O selenito é então **derivatizado** sob a forma de um produto fluorescente, que é extraído com cicloexano.

Derivatização é a alteração química do analito de modo que possa ser facilmente detectado ou facilmente separado de outras espécies.

$$\text{2,3-Diaminonaftaleno } (C_{10}H_6(NH_2)_2) + H_2SeO_3 \xrightarrow[50°C]{pH\ 2} \text{Produto fluorescente (naftopiazselenol, } C_{10}H_6N_2Se) + 3H_2O \qquad (19\text{-}11)$$

2,3-Diaminonaftaleno — Produto fluorescente

A fluorescência máxima do produto fluorescente foi observada em um comprimento de onda de excitação de 378 nm e um comprimento de onda de emissão de 518 nm. A curva de calibração de fluorescência na Figura 19-25 é linear, obedecendo à Equação 19-10, até somente ~0,1 μg de Se/mL. Além de 0,1 μg a resposta perde sua linearidade, eventualmente alcançando um máximo e finalmente *decrescendo* com um aumento da concentração de selênio.

O que está acontecendo aqui? A fluorescência é a emissão de luz de uma molécula em um estado excitado. Quando a concentração se torna demasiado grande, as moléculas vizinhas não excitadas absorvem luz da molécula excitada antes que a luz possa escapar da cubeta. A absorção de energia de excitação pelas moléculas vizinhas da mesma substância é chamada de **autoabsorção**. Uma fração da energia de excitação absorvida pelas moléculas vizinhas é convertida em calor. Quanto maior a concentração, maior a absorção de sua própria fluorescência pelo analito e menos emissão é observada. Dizemos que a molécula *extingue* sua própria emissão.

O comportamento na Figura 19-25 é geral. Em baixas concentrações a intensidade da luminescência é proporcional à concentração do analito. Em concentrações elevadas a autoabsorção

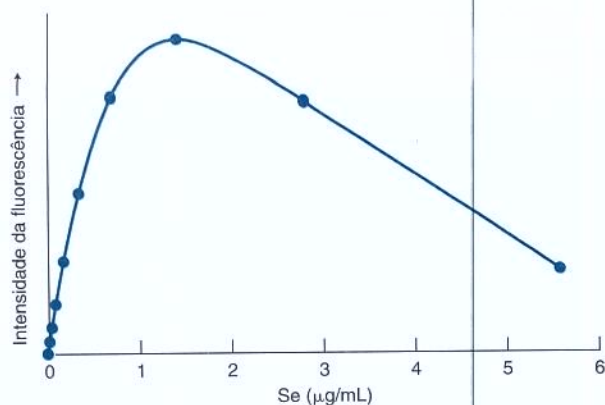



Figura 19-25 Curva de calibração da fluorescência do produto contendo selênio na Reação 19-11. A curvatura e o máximo observados são consequência da autoabsorção. [De M. –C. Sheffield e T. M. Nahir, *J. Chem. Ed.* **2002**, *79*, 1345.]

torna-se importante e, eventualmente, a luminescência atinge um máximo. A Equação 19-10 se aplica apenas a baixas concentrações.

Imunoensaios

Uma aplicação importante do fenômeno de luminescência é em **imunoensaios**, que utilizam anticorpos para detectar o analito. Um **anticorpo** é uma proteína produzida pelo sistema imunológico de um ser vivo em resposta a uma molécula estranha ao organismo, que é chamada de **antígeno**. O anticorpo reconhece e se liga ao antígeno que estimulou a sua síntese.

A Figura 19-26 ilustra o princípio de um *ensaio de enzima-ligada-a-imunoabsorvente*, abreviado ELISA (da sigla inglesa de *enzime-linked immunosorbent assay*) na literatura bioquímica. O anticorpo 1, que é específico para o analito de interesse (o antígeno), está ligado a um suporte polimérico. Nas etapas 1 e 2 o analito é incubado com o polímero ligado ao anticorpo para formar o complexo anticorpo-antígeno. A fração de sítios do anticorpo que se liga ao analito é proporcional à concentração de analito na amostra desconhecida. A superfície do polímero é então lavada para remover as substâncias que não aderiram à sua superfície. Nas etapas 3 e 4 o complexo anticorpo-antígeno é tratado com o anticorpo 2, que reconhece uma região diferente do analito. Uma enzima que será usada mais tarde foi ligada covalentemente ao anticorpo 2 (antes da etapa 3). De novo, o excesso de substâncias que não aderiram à superfície é lavado.

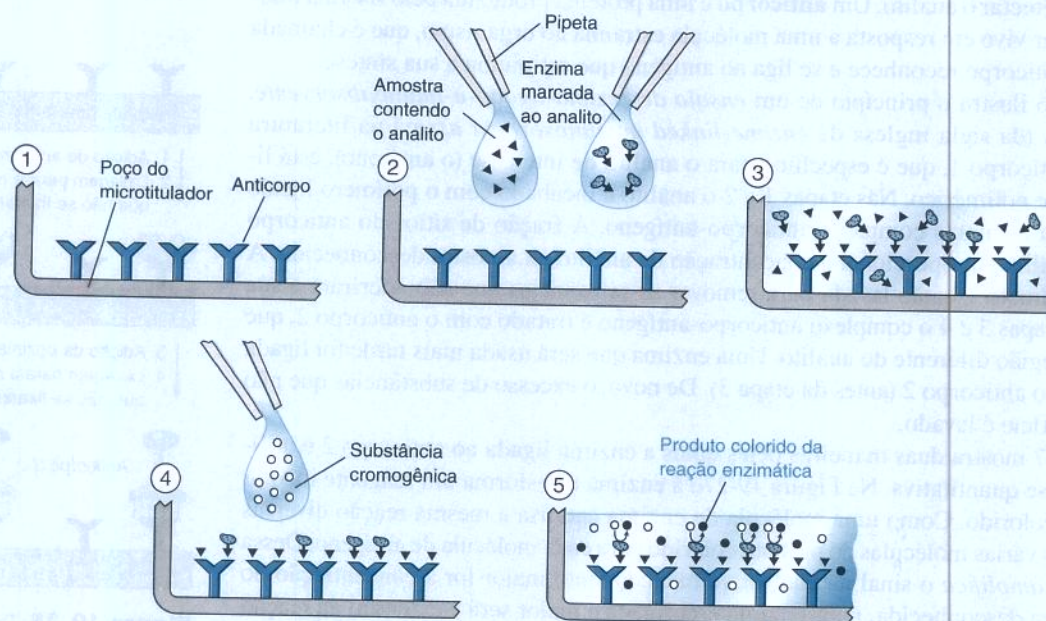
A Figura 19-27 mostra duas maneiras pelas quais a enzima ligada ao anticorpo 2 é utilizada para a análise quantitativa. Na Figura 19-27*a* a enzima transforma um reagente incolor em um produto colorido. Como uma molécula de enzima catalisa a mesma reação diversas vezes, são criadas várias moléculas do produto colorido para cada molécula de antígeno. Dessa forma, a enzima *amplifica* o sinal na análise química. Quanto maior for a concentração do analito na amostra desconhecida, mais enzima está ligada e maior será a extensão da reação catalisada pela enzima. Na Figura 19-27*b*, a enzima converte um reagente não fluorescente em um produto fluorescente. Os testes de enzima ligada a imunoabsorvente são sensíveis

Figura 19-26 Teste de enzima-ligada-a-imunoabsorvente. O anticorpo 1, que é específico para o analito de interesse, está ligado a um suporte polimérico, que entra em contato com a amostra desconhecida. Após a lavagem para a retirada de todo o excesso, ou seja, das moléculas que não se fixaram, o analito permanece ligado ao anticorpo 1. O analito ligado é então tratado com o anticorpo 2, que reconhece um sítio diferente no analito. Uma enzima é covalentemente ligada ao anticorpo 2. Após a lavagem para a retirada do material não ligado cada molécula de analito é acoplada a uma enzima que será usada como descrito na Figura 19-27.

Figura 19-27 A enzima ligada ao anticorpo 2 pode catalisar reações que formam (*a*) produtos coloridos ou (*b*) fluorescentes. Cada molécula de analito que se liga no imunoensaio produz várias moléculas de produto colorido ou fluorescente, que são facilmente identificáveis.

Boxe 19-1 Imunoensaios em Análises Ambientais

Imunoensaios estão disponíveis para uso em campo para rastrear pesticidas, produtos químicos industriais e toxinas microbiais em concentrações entre partes por trilhão e partes por milhão em lençóis d'água, solo e alimentos. Uma vantagem do rastreamento feito em campo é que regiões não contaminadas, e que não precisam de tanta atenção, são identificadas facilmente. Em alguns casos o imunoensaio em campo pode ser de 20 a 40 vezes mais barato do que uma análise cromatográfica em laboratório. Os imunoensaios requerem menos que 1 mL de amostra e podem ser completados em 2-3 h. As análises cromatográficas podem demorar vários dias, pois o analito deve ser primeiro extraído ou concentrado a partir de amostras na ordem do litro para obtermos uma concentração suficiente para as análises.

O diagrama a seguir mostra como um ensaio funciona. Na etapa 1 o anticorpo do analito que se deseja determinar é adsorvido no fundo de um poço microtitulador, que é uma depressão numa placa contendo até 96 poços para análises simultâneas. Na etapa 2, volumes iguais da amostra e de solução-padrão contendo a enzima ligada ao analito são adicionados ao poço. Na etapa 3 o analito na amostra compete com o analito ligado à enzima pelos sítios de ligação no anticorpo. Esta é a etapa principal: *quanto maior a concentração do analito na amostra desconhecida, mais ele se ligará ao anticorpo e menos o analito ligado à enzima será capaz de se ligar*. Após um período de incubação a amostra não ligada e o padrão são removidos por lavagem. Na etapa 4 uma substância *cromogênica* é adicionada ao poço. Trata-se de uma substância incolor que reage na presença da enzima, produzindo um composto colorido. Na etapa 5 o produto colorido é determinado visualmente, por comparação com padrões, ou quantitativamente, com um espectrofotômetro. Quanto maior a concentração do analito na amostra desconhecida, mais clara será a cor na etapa 5.

para concentrações de analito < 1 ng. Os testes de gravidez se baseiam no imunoensaio de uma proteína placentária presente na urina. O Boxe 19-1 mostra como os imunoensaios são empregados em *kits* portáteis para análises ambientais em campo.

19-E. **(a)** Por que a Figura 19-25 é curvada e por que ela atinge um máximo?
(b) Explique como a amplificação de sinal é conseguida nos testes de enzima ligada a imunoabsorvente.

Equações Importantes

Absorção de uma mistura das espécies X e Y

$A = \varepsilon_X b[X] + \varepsilon_Y b[Y]$

A = absorbância no comprimento de onda λ

ε_i = absortividade molar da espécie i no comprimento de onda λ

b = caminho óptico

Você deve ser capaz de utilizar as Equações 19-5 para analisar o espectro de uma mistura

Intensidade de fluorescência (em baixa concentração)

$I = kP_0c$

I = intensidade de fluorescência

P_0 = potência radiante da radiação incidente

k = constante

c = concentração da espécie fluorescente

Termos Importantes

anticorpo
antígeno
arranjo de fotodiodos
autoabsorção
derivatização
difração
estado singleto
estado tripleto
fluorescência
fosforescência
fotomultiplicadora
fotoquímica
imunoensaio
luminescência
monocromador
orbital molecular
policromador
ponto isosbéstico
quimioluminescência
rede
titulação espectrofotométrica
transição eletrônica
transição rotacional
transição vibracional

Problemas

19-1. Cite as diferenças entre os espectrofotômetros de feixe simples e de feixe duplo, e explique como cada um deles mede a transmitância de uma amostra. Que fonte de erro presente num instrumento de feixe simples está ausente num instrumento de feixe duplo?

19-2. Você usaria uma lâmpada de tungstênio ou de deutério como fonte para uma radiação de 300 nm?

19-3. Quais são as vantagens e as desvantagens da diminuição da largura da fenda de saída do monocromador?

19-4. Considere a rede de refração da Figura 19-5 operando com um ângulo de incidência de 40°.

(a) Quantas ranhuras por centímetro deveriam ser gravadas na rede, se o ângulo de difração de primeira ordem para a radiação de 600 nm (visível) fosse de –30°?

(b) Responda à mesma pergunta para a radiação com 1 000 cm^{-1} (infravermelha).

19-5. **(a)** Na Prancha 19*a* no encarte em cores, a luz vermelha de comprimento de onda de 633 nm atinge uma rede no ângulo normal de incidência ($\theta = 0$). O espaçamento entre as ranhuras é $d = 1{,}6$ µm. Quais os ângulos previstos para os feixes difratados correspondentes a $n = -1$, $n = +1$ e $n = +2$?

(b) Explique por que o feixe difratado correspondendo a $n = +3$ não é observado.

19-6. Por que uma fotomultiplicadora é um fotodetector tão sensível?

19-7. Que características fazem com que um espectrofotômetro com arranjo de fotodiodos seja adequado para a determinação do espectro de um composto quando ele elui de uma coluna cromatográfica, enquanto um espectrofotômetro por dispersão não é adequado? Qual é a desvantagem do espectrofotômetro com arranjo de fotodiodos?

19-8. Quando pontos isosbésticos são observados e por quê?

19-9. As absortividades molares de X e Y foram determinadas com amostras puras de cada um deles:

	ε (M^{-1} cm^{-1})	
λ (nm)	X	Y
$\lambda' = 272$	$\varepsilon'_X = 16\,440$	$\varepsilon'_Y = 3\,870$
$\lambda'' = 327$	$\varepsilon''_X = 3\,990$	$\varepsilon''_Y = 6\,420$

Uma mistura de X e Y em uma cubeta de 1,000 cm apresentou absorbância $A' = 0{,}957$ em 272 nm, e $A'' = 0{,}559$ em 327 nm. Determine as concentrações de X e Y na mistura.

19-10. *Planilha para equações simultâneas*. Escreva uma planilha para a análise de uma mistura utilizando as Equações 19-5. Os dados de entrada serão: o caminho óptico, as absorbâncias observadas nos dois comprimentos de onda e as absortividades molares dos dois compostos puros nos dois comprimentos de onda. A saída será a concentração de cada componente da mistura. Teste sua planilha com os dados do Problema 19-9.

19-11. A tabela a seguir mostra as absorbâncias na região do ultravioleta de uma solução de MnO_4^- $1{,}00 \times 10^{-4}$ M, de uma solução de $Cr_2O_7^{2-}$ $1{,}00 \times 10^{-4}$ M e de uma mistura das duas soluções com concentrações desconhecidas (todas as absorbâncias foram medidas em uma célula de 1,000 cm de caminho óptico). Determine a concentração de cada espécie presente na mistura.

Comprimento de onda (nm)	Padrão de MnO_4^-	Padrão de $Cr_2O_7^{2-}$	Mistura
266	0,042	0,410	0,766
320	0,168	0,158	0,422

19-12. A transferrina é a proteína transportadora de ferro encontrada no sangue. Possui uma massa molecular de 81 000 e transporta dois íons Fe^{3+}. A desferrioxamina B (Boxe 13-1) é um poderoso agente quelante de ferro usado no tratamento de pacientes com excesso de ferro no organismo. Possui uma massa molecular de cerca de 650, e cada molécula pode se ligar a um íon Fe^{3+}. A desferrioxamina pode retirar o ferro do sangue de várias regiões do corpo, e é excretada (com o ferro ligado) pelos rins. As absortividades molares desses compostos (saturados com ferro) em dois comprimentos de onda são vistas na tabela a seguir. Ambos os compostos são incolores (nenhuma absorção no visível) na ausência de ferro.

	ε (M^{-1} cm^{-1})	
λ (nm)	Transferrina	Desferrioxamina
428	3 540	2 730
470	4 170	2 290

(a) Uma solução de transferrina apresenta uma absorbância de 0,463 em 470 nm numa célula de 1,000 cm de caminho óptico. Calcule a concentração de transferrina em mg/mL e a concentração de ferro em μg/mL.

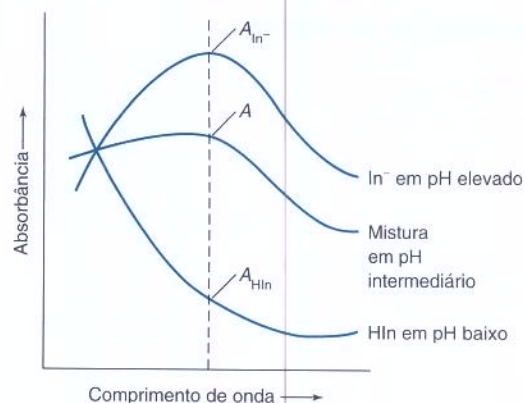
(b) Após a adição de desferrioxamina (que dilui a amostra), a absorbância em 470 nm foi de 0,424 e a absorbância em 428 nm foi de 0,401. Calcule a fração de ferro presente na transferrina e a fração de ferro na desferrioxamina. Lembre-se de que a transferrina se liga a dois átomos de ferro e a desferrioxamina se liga apenas a um átomo.

19-13. *Determinação de pK_a por espectrofotometria.* Um indicador possui absortividade molar de 2 080 M^{-1} cm^{-1} para HIn e 14 200 M^{-1} cm^{-1} para o In^- em um comprimento de onda de 440 nm.

$$\text{HIn} \overset{K_{\text{HIn}}}{\rightleftharpoons} \text{H}^+ + \text{In}^-$$

(a) Escreva uma expressão da lei de Beer para a absorbância em 440 nm de uma solução numa cubeta de 1,00 cm contendo as concentrações de HIn e In^-.

(b) Uma solução de HIn cujo pH foi ajustado a 6,23 contém uma mistura de HIn e In^- com concentração total de $1,84 \times 10^{-4}$ M. A absorbância a 440 nm é 0,868. Com base na sua expressão de **(a)** e no balanço de massa $[HIn] + [In^-] = 1,84 \times 10^{-4}$, determine pK_{HIn}.

19-14. *Método gráfico para a determinação de pK_a por espectrofotometria.* Esse método requer uma série de soluções de um composto desconhecido, mas com a concentração constante para diferentes valores de pH. A figura a seguir mostra que escolhemos um comprimento de onda no qual uma das espécies, digamos In^-, apresenta absorbância máxima (A_{In^-}) e HIn tem uma absorbância diferente (A_{HIn}).

Em um pH intermediário, a absorbância (A) se situa entre os dois extremos. Vamos definir a concentração total como $c_0 = [HIn] + [In^-]$. Em valores de pH elevados a absorbância é $A_{In^-} = \varepsilon_{In^-} bc_0$, e em valores de pH baixos a absorbância é $A_{HIn} = \varepsilon_{HIn} bc_0$, onde ε é a absortividade molar e b é o caminho óptico. Na faixa de pH intermediário ambas as espécies se acham presentes e a absorbância é $A = \varepsilon_{HIn} b[HIn] + \varepsilon_{In^-} b[In^-]$. Você pode combinar essas expressões para mostrar que

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{A - A_{\text{HIn}}}{A_{\text{In}^-} - A}$$

Inserindo essa expressão na equação de Henderson-Hasselbalch, obtém-se

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} + \log\left(\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}\right) \Rightarrow \log\left(\frac{A - A_{\text{HIn}}}{A_{\text{In}^-} - A}\right) = \text{pH} - \text{p}K_{\text{HIn}}$$

Para várias soluções de pH intermediário, um gráfico de $\log[(A - A_{HIn})/(A_{In^-} - A)]$ contra o pH deve ser uma linha reta com coeficiente angular 1 que cruza o eixo x em pK_{HIn}.

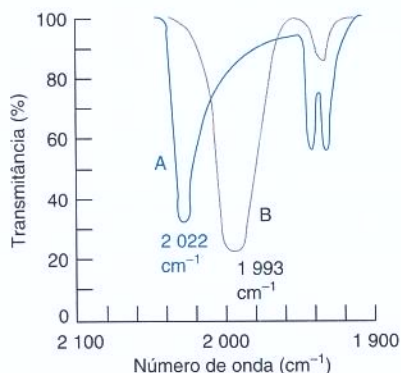
pH	Absorbância
~2	0,006 ≡ A_{HIn}
3,35	0,170
3,65	0,287
3,94	0,411
4,30	0,562
4,64	0,670
~12	0,818 ≡ A_{In^-}

Dados a 590 nm para HIn = azul de bromofenol, de G. S. Patterson, *J. Chem. Ed.* **1999**, *76*, 395.

Faça um gráfico de $\log[(A - A_{HIn})/(A_{In^-} - A)]$ contra pH. Determine os coeficientes angular e linear, e pK_{HIn}.

19-15. Os espectros na região do infravermelho são normalmente registrados em uma escala de transmitância, de modo que as bandas fortes e fracas podem ser vistas na mesma escala. A região próxima de 2 000 cm^{-1} nos espectros dos compostos A e B, obtidos na região do infravermelho, está apresentada na figura a seguir. Observe que a absorção corresponde a um pico *de cabeça para baixo* nessa escala. Os espectros de A e de B, em separado, foram medidos para soluções 0,010 0 M em células com 0,005 00 cm de caminho óptico.

Uma mistura de A e de B, em uma célula de 0,005 00 cm de caminho óptico, apresentou uma transmitância de 34,0% em 2 022 cm^{-1} e de 38,3% em 1 993 cm^{-1}. Determine as concentrações das espécies A e B com o auxílio da planilha do Problema 19-10.

Número de onda	A puro	B puro
2 022 cm^{-1}	31,0% *T*	97,4% *T*
1 993 cm^{-1}	79,7% *T*	20,0% *T*

19-16. O sítio de ligação do ferro na transferrina na Figura 19-14 pode acomodar alguns outros íons metálicos além do Fe^{3+}, e alguns outros ânions além do CO_3^{2-}. Os dados vistos na tabela a seguir foram obtidos na titulação da transferrina (3,57 mg em 2,00 mL) com Ga^{3+} 6,64 mM na presença do ânion oxalato, $C_2O_4^{2-}$, e na ausência de um ânion adequado. Faça um gráfico semelhante ao da Figura 19-15, mostrando os dois conjuntos de dados. Assinale o ponto de equivalência teórico correspondente à ligação de dois íons Ga^{3+} por molécula de proteína. Quantos íons Ga^{3+} são ligados à transferrina na presença e na ausência de oxalato?

Titulação na presença de $C_2O_4^{2-}$		Titulação na ausência do ânion	
Total de μL de Ga^{3+} adicionado	Absorbância em 241 nm	Total de μL de Ga^{3+} adicionado	Absorbância em 241 nm
0,0	0,044	0,0	0,000
2,0	0,143	2,0	0,007
4,0	0,222	6,0	0,012
6,0	0,306	10,0	0,019
8,0	0,381	14,0	0,024
10,0	0,452	18,0	0,030
12,0	0,508	22,0	0,035
14,0	0,541	26,0	0,037
16,0	0,558		
18,0	0,562		
21,0	0,569		
24,0	0,576		

19-17. O composto alaranjado de semixilenol, ligante de íons metálicos, é amarelo em pH 5,9, mas torna-se vermelho ($\lambda_{máx}$ = 490 nm) quando reage com Pb^{2+}. Uma amostra de 2,025 mL de alaranjado de semixilenol foi titulado com $Pb(NO_3)_2$ 7,515 × 10^{-4} M, obtendo-se os seguintes resultados:

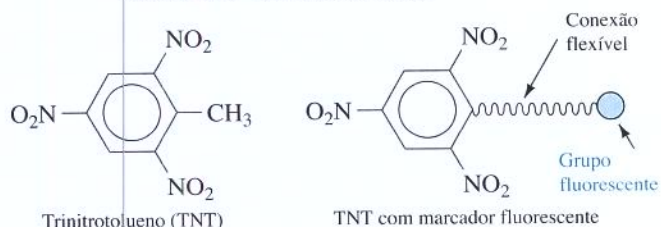
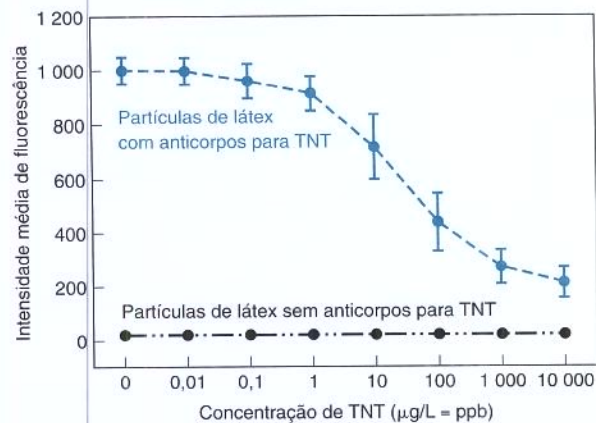
Total de μL de Pb^{2+} adicionado	Absorbância em 490 nm numa cubeta de 1 cm	Total de μL de Pb^{2+} adicionado	Absorbância em 490 nm numa cubeta de 1 cm
0,0	0,227	42,0	0,425
6,0	0,256	48,0	0,445
12,0	0,286	54,0	0,448
18,0	0,316	60,0	0,449
24,0	0,345	70,0	0,450
30,0	0,370	80,0	0,447
36,0	0,399		

Faça um gráfico da absorbância corrigida contra microlitros de Pb^{2+} adicionado. A absorbância corrigida é a que seria observada se o volume não mudasse de seu valor inicial de 2,025 mL. Suponha que a reação de semixilenol com Pb^{2+} tenha uma estequiometria 1:1. Determine a molaridade do alaranjado de semixilenol na solução original.

19-18. Um *imunoensaio* para determinar explosivos como o trinitrotolueno (TNT) em extratos de solventes orgânicos de solos emprega um *citômetro de fluxo*, o qual faz a contagem de pequenas partículas (comparáveis às células vivas) que fluem por um tubo estreito através do detector. O citômetro nesse experimento irradia a partícula com um laser verde e mede a fluorescência de cada partícula assim que ela passa pelo detector.

1. Os anticorpos que se ligam ao TNT são quimicamente ligados a leitos de látex de 5 μm de diâmetro.
2. Os leitos são incubados com um derivado fluorescente do TNT para saturar os anticorpos, e o excesso de derivado de TNT é removido.

NO_2, O_2N, CH_3, NO_2 — Trinitrotolueno (TNT)

NO_2, O_2N, NO_2, Conexão flexível, Grupo fluorescente — TNT com marcador fluorescente

3. 5 μL de uma suspensão dos leitos foram adicionados a 100 μL de amostra. O TNT na amostra desloca parte

Fluorescência de leitos de anticorpos ligados a TNT contra concentração de TNT. [De G. P. Anderson, S. C. Moreira, P. T. Charles, I. L. Medintz, E. R. Goldman, M. Zeinali e C. R. Taitt, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 2279.]

do TNT derivatizado dos anticorpos. Quanto maior a concentração de TNT, mais TNT derivatizado é removido.

4. A suspensão contendo o leito e a amostra é injetada no citômetro de fluxo, que mede a fluorescência dos leitos individuais quando passam pelo detector. A figura a seguir mostra a intensidade média de fluorescência ± desvio-padrão. O TNT pode ser quantificado na faixa de ppb a ppm.

Represente, por meio de figuras, o estado dos leitos nas etapas 1, 2 e 3, e explique como funciona esse método.

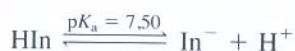
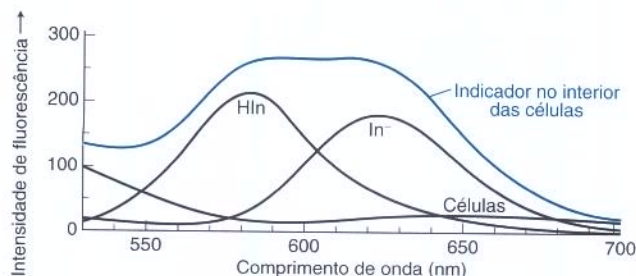
19-19. *Adição-padrão.* O selênio presente em 0,108 g de castanhas-do-pará foi convertido em um produto fluorescente conforme a Reação 19-11. O produto foi extraído com 10,0 mL de cicloexano. 2,00 mL desta solução foram transferidos para uma cubeta para medidas de fluorescência.

(a) As adições-padrão de um produto fluorescente contendo 1,40 μg de Se/mL são dadas na tabela a seguir. Construa um gráfico de adição-padrão, semelhante ao da Figura 5-e, para determinar a concentração de Se em 2,00 mL da solução desconhecida. Qual a porcentagem em massa de Se presente na amostra de castanhas?

Volume de padrão adicionado (μL)	Intensidade de fluorescência (unidades arbitrárias)
0	41,4
10,0	49,2
20,0	56,4
30,0	63,8
40,0	70,3

(b) Por meio da fórmula do Problema 5-19, encontre a incerteza na interseção com a abscissa e a incerteza na porcentagem em massa de Se.

19-20. *Determinação do pH em células vivas.* Um indicador fluorescente chamado C-SNARF-1 apresenta formas ácida (HIn) e básica (In^-) com diferentes espectros de emissão.

$$HIn \xrightleftharpoons{pK_a = 7{,}50} In^- + H^+$$

A figura seguinte mostra a emissão do indicador dissolvido no interior de células linfoblastoides humanas e a emissão de células na ausência do indicador.

Fluorescência de C-SNARF-1 dissolvido em células linfoblastoides humanas e de células sem o indicador. Os espectros de emissão de HIn e de In^- são sobrepostos com as intensidades corretas, de modo que as intensidades devidas a HIn, In^- e às células puras correspondem à emissão das células contendo o indicador. [De A.-C. Ribou, J. Vigo e J.-M. Salmon, *J. Chem. Ed.* **2002**, *79*, 1471.]

Em um experimento separado, as emissões de HIn puro (em solução ácida) e In^- puro (em solução básica) em concentrações iguais foram determinadas. Os resultados são mostrados na tabela a seguir.

	Intensidade de fluorescência (unidades arbitrárias)		
	590 nm	625 nm	Razão de intensidades (I_{590}/I_{625})
Células + indicador	269	258	
Células apenas	13	21	
Diferença	256	237	$1{,}08_0 \equiv R$
HIn	14 780	4 700	$3{,}14_5 \equiv R_{HIn}$
In^-	3 130	9 440	$0{,}332 \equiv R_{In^-}$

As intensidades das emissões são aditivas. Nos comprimentos de onda $\lambda' = 590$ nm e $\lambda'' = 625$ nm podemos escrever

$$I' = a'_{HIn}\,[HIn] + a'_{In^-}\,[In^-] \qquad (A)$$

$$I'' = a''_{HIn}\,[HIn] + a''_{In^-}\,[In^-] \qquad (B)$$

onde os coeficientes a relacionam a intensidade da emissão com a concentração. Representamos a razão entre as intensidades de emissão da mistura desconhecida de HIn + In^- dissolvida nas células como $R = I'/I''$. De modo similar, as razões para HIn e In^- são definidas como R_{HIn} e R_{In^-}. Os valores são dados na tabela. Podemos rearrumar as equações A e B para chegar à expressão

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \left(\frac{R - R_{HIn}}{R_{In^-} - R}\right)\frac{a''_{HIn}}{a''_{In^-}} \qquad (C)$$

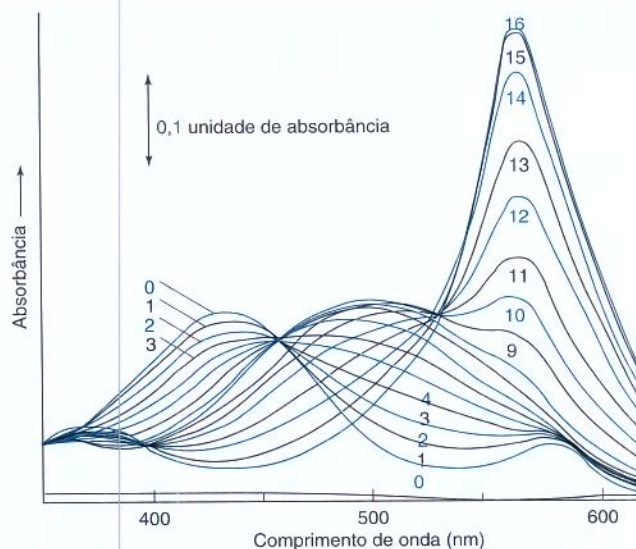
O quociente a''_{HIn}/a''_{In^-} é a razão entre as emissões de HIn e In^- no comprimento de onda $\lambda'' = 625$ nm quando eles estão em uma mesma concentração. Da tabela, o quociente é $a''_{HIn}/a''_{In^-} = 4\,700/9\,440 = 0{,}497_9$. Os comprimentos de onda a 590 e 625 nm foram escolhidos de modo que as razões na Equação C possam ser calculadas com alguma exatidão. Determine o quociente $[In^-]/[HIn]$ no interior das células e, a partir desse quociente, determine o pH no interior das células.

19-21. *Redução dos gases do efeito estufa.* Uma lâmpada fluorescente compacta de 18 W produz aproximadamente a mesma quantidade de luz que uma lâmpada incandescente de 75 W que possui o mesmo soquete. A lâmpada fluorescente dura ~10 000 h, e a lâmpada incandescente dura ~750 h. Ao longo do tempo de vida útil da lâmpada fluorescente a economia de energia é (75 − 18 W)(10^4 h) = 570 kW. 1 kg de carvão produz ~2 kW/h de eletricidade. Se o carvão contém 60% em massa de carbono, qual a massa (em kg) de CO_2 produzida a mais caso se utilize a lâmpada incandescente no lugar da fluorescente? Se o carvão contém 2% em massa de enxofre, qual será a produção adicional de SO_2?

Como Você Faria Isso?

19-22. O indicador de íons metálicos alaranjado de xilenol (veja Tabela 13-2) é amarelo em pH 6 ($\lambda_{máx}$ = 439 nm). As mudanças

espectrais que ocorrem quando o íon VO^{2+} [íon vanadila] é adicionado ao indicador, em pH 6, são vistas na figura ao final deste problema. A razão molar VO^{2+}/alaranjado de xilenol em cada ponto é mostrada na tabela a seguir. Sugira uma sequência de reações químicas para explicar as mudanças espectrais, especialmente os pontos isosbésticos em 457 e 528 nm.

Curva	Razão molar	Curva	Razão molar	Curva	Razão molar
0	0	6	0,60	12	1,3
1	0,10	7	0,70	13	1,5
2	0,20	8	0,80	14	2,0
3	0,30	9	0,90	15	3,1
4	0,40	10	1,0	16	4,1
5	0,50	11	1,1		

Titulação do alaranjado de xilenol com VO^{2+} em pH 6,0. [A partir de D. C. Harris e M. H. Gelb, *Biochim. Biophys. Acta* **1980**, *623*, 1.]

Notas e Referências

1. J. A. DeLuca, *J. Chem. Ed.* **1980**, *57*, 541.

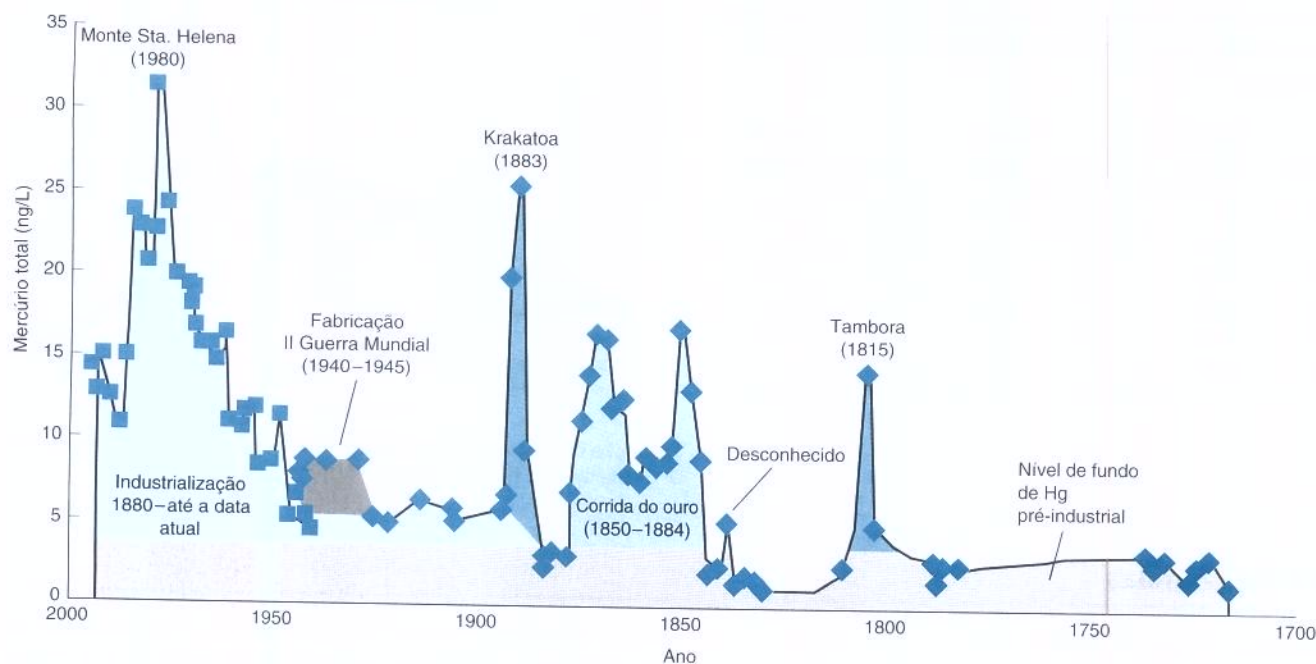
2. Demonstrações com um espectrofotômetro e sonda de fibra óptica: J. P. Blitz, D. J. Sheeran e T. L. Becker, "Classroom Demonstrations of Concepts in Molecular Fluorescence," *J. Chem. Ed.* **2006**, *83*, 758.

3. R. B. Weinberg, *J. Chem. Ed.* **2007**, *84*, 797. Demonstração da reação-relógio de extinção da fluorescência com sabão de lavar roupas e produtos químicos de uso doméstico.

4. C. Salter, K. Range, and G. Salter, *J. Chem. Ed.* **1999**, *76*, 84.

Leitura Complementar

A. Manz, N. Pamme, and D. Iossifidis, *Bioanalytical Chemistry* (London: Imperial College Press, 2004).

Registro Histórico de Mercúrio na Manta de Gelo

Mercúrio na Geleira Superior de Fremont. [De P. F. Schuster, D. P. Krabbenhoft, D. L. Naftz, L. D. Cecil, M. L. Olson, J. F. Dewild, D. D. Susong, J. R. Green e M. L. Abbott, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 2303. Para um registro de Hg desde 3000 anos atrás, veja F. Roos-Barraclough e W. Shotyk, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 235.]

Níveis de mercúrio em partes por trilhão (ng/L) no gelo glacial perfurado a uma profundidade de 160 m em Wyoming forneceram um registro de eventos desde o ano 1720. A marcação das profundidades para 1958 e 1963 foi determinada por produtos radioativos provenientes de testes nucleares. As profundidades de 1815 e 1883 foram encontradas a partir de picos de condutividade elétrica a partir do ácido produzido pelos vulcões Krakatoa e Tambora.

Hg gerado pelo ser humano é observado em 1850-1884, proveniente da corrida do ouro na Califórnia, quando toneladas de Hg foram usadas para extrair Au de minério. O uso de Hg para a recuperação de Au foi limitado em 1884. As altas concentrações de Hg no século XX são atribuídas à queima de carvão, à incineração de resíduos e ao uso de Hg para a fabricação de Cl_2 no processo cloro-álcalis. O Hg na atmosfera diminuiu a partir de seu pico, pois o uso de Hg foi limitado por acordos internacionais no final do século XX. A queima de carvão continua a ser uma importante fonte de Hg. Estudos de locais "antigos" identificam a deposição do Hg da atmosfera como a fonte do metilmercúrio (CH_3Hg^+) em peixes.[1] Altos níveis de mercúrio fizeram com que fossem feitas advertências para limitar a quantidade de peixe em nossa dieta.

O Hg proveniente do gelo derretido foi medido pela redução a Hg(0), que foi removido da solução por borbulhamento de Ar gasoso. O Hg(*g*) foi aprisionado por Au metálico. (Hg é solúvel em ouro.) Para análise, a armadilha foi aquecida para liberar o Hg, que foi transferido para uma cubeta. A cubeta foi irradiada com uma lâmpada de mercúrio e a fluorescência do vapor de Hg foi observada. O limite de detecção foi de 0,04 ng/L. Brancos preparados repetindo-se todas as etapas com água pura, em vez da geleira derretida, tinham em média 0,66 ± 0,25 ng/L, o que foi subtraído das leituras da geleira. Todas as etapas de análise de traço são realizadas em um ambiente rigorosamente sem contaminação.

CAPÍTULO 20

Espectroscopia Atômica

A *espectroscopia atômica* é uma das ferramentas mais importantes para a medida experimental de elementos metálicos desde níveis elevados até o nível de traço em laboratórios industriais e ambientais. Instrumentos com dispositivos automáticos e mudança mecânica da amostra podem realizar centenas de análises por dia.

20-1 O que É Espectroscopia Atômica?

No experimento de espectroscopia atômica na Figura 20-1, uma amostra líquida é *aspirada* (sugada) através de um tubo plástico para dentro de uma chama que está suficientemente aquecida para decompor as moléculas em seus átomos. A concentração de um elemento na chama é medida pela absorção ou emissão de radiação. Para a **espectroscopia de absorção atômica**, a radiação de frequência correta passa através de uma chama (Figura 20-2) e a intensidade da radiação transmitida é medida. Para a **espectroscopia de emissão atômica** não é necessária nenhuma lâmpada. A radiação é emitida por átomos aquecidos cujos elétrons foram promovidos para estados excitados na chama. Para ambos os experimentos na Figura 20-2 um monocromador seleciona o comprimento de onda que alcançará o detector. As concentrações de analito, no nível de partes por milhão, são medidas com uma precisão de 2%. Para analisar os constituintes principais uma amostra tem que ser diluída para reduzir as concentrações ao nível de ppm.

Espectroscopia atômica:
- *absorção* (requer lâmpada que emite luz que é absorvida pelos átomos)
- *emissão* (luminescência proveniente dos átomos excitados – não é necessária nenhuma lâmpada)

Partes por milhão (ppm) significa microgramas de soluto por grama de solução. A massa específica de soluções aquosas diluídas é próxima de 1,00 g/mL, de modo que geralmente ppm se refere a μg/mL. 1 ppm de Fe = 1 μg de Fe/mL ≈ 2×10^{-5} M.

Moléculas em solução normalmente têm bandas de absorção e emissão com ~10 nm a ~100 nm de largura (Figura 19-21). Ao contrário, átomos no estado gasoso em uma chama têm linhas extremamente finas com larguras de 10^{-3} a 10^{-2} nm (Figura 20-3). Como as linhas são tão finas, praticamente não existem sobreposições entre os espectros de elementos diferentes

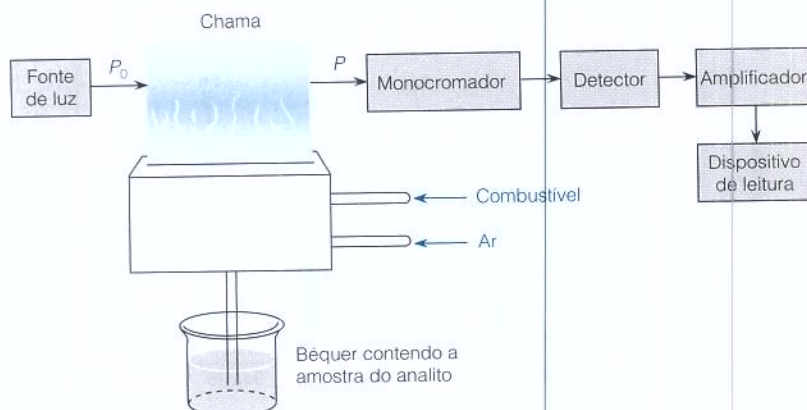



Figura 20-1 Experimento de absorção atômica.

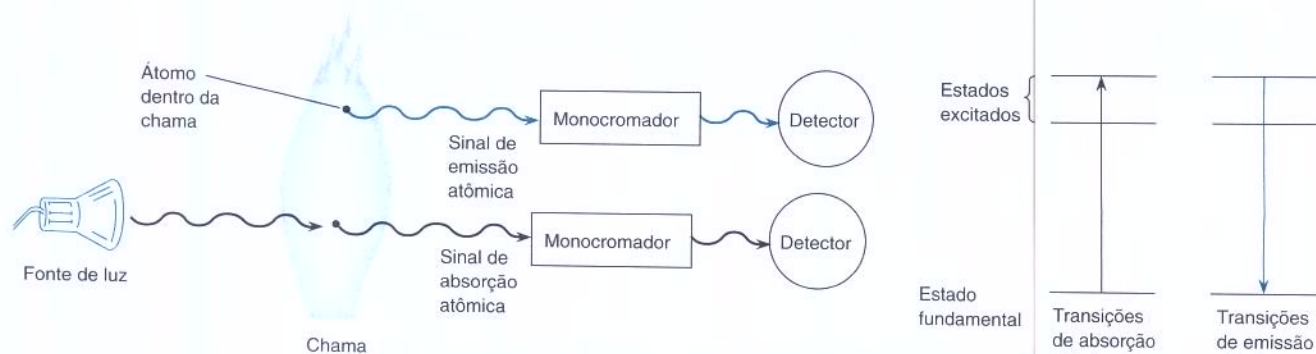



Figura 20-2 Absorção e emissão de luz por átomos em uma chama. Na absorção atômica os átomos absorvem luz proveniente da lâmpada, e a luz não absorvida alcança o detector. Na emissão atômica a luz é emitida pelos átomos excitados na chama.

em uma mesma amostra. Por isso alguns instrumentos podem determinar, simultaneamente, mais de 70 elementos em uma amostra.

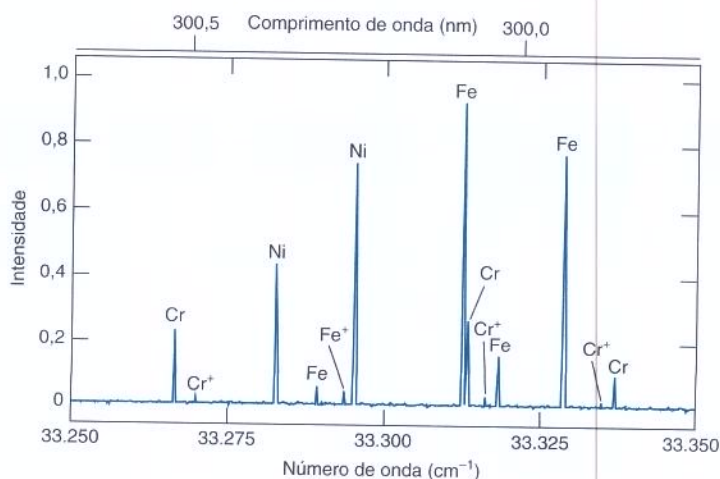
Pergunte a Você Mesmo

20-A. Qual é a diferença entre espectroscopia de absorção atômica e espectroscopia de emissão atômica?

20-2 Atomização: Chamas, Fornos e Plasmas

Método de atomização	Método de quantificação
chama	absorção ou emissão
forno de grafita	absorção ou emissão
plasma	emissão ou espectrometria de massa

Atomização é o processo de decomposição do analito em átomos gasosos, que são então medidos pela sua absorção ou pela sua emissão de radiação. Espectrômetros de absorção mais antigos – e os instrumentos geralmente encontrados em laboratórios de ensino – usam uma chama de combustão para decompor o analito em átomos, como na Figura 20-1. Instrumentos modernos utilizam um plasma de argônio acoplado indutivamente ou um tubo de grafita aquecido eletricamente (também chamado de forno de grafita) para atomização. A chama de combustão e o forno de grafita são usados tanto para medidas de absorção atômica como para medidas de emissão atômica. O plasma é tão quente que muitos átomos estão em estados excitados e sua emissão é facilmente observada. Plasmas são usados exclusivamente para medidas de emissão atômica. A técnica mais recente, que é encontrada em laboratórios industriais, de análises ambientais e de pesquisa, é atomizar a amostra com um plasma e medir a concentração dos íons no plasma com um *espectrômetro de massa*. Este método não envolve absorção ou emissão de luz, e não é uma forma de espectroscopia.

Figura 20-3 Uma parte do espectro de emissão de uma lâmpada de catodo oco de aço, mostrando linhas finas características dos átomos de Fe, Ni e Cr, no estado gasoso, e as linhas fracas provenientes dos íons Cr^+ e Fe^+. A resolução é de 0,001 mm, que é aproximadamente metade das larguras verdadeiras dos sinais. [De A. P. Thorne, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 57A.]

Chamas

A maioria dos espectrômetros de chama utiliza um *queimador por mistura prévia*, como o da Figura 20-4, onde são misturados o combustível, o oxidante e a amostra, antes de serem introduzidos na chama. A amostra em solução é aspirada por um fluxo rápido do oxidante e se decompõe em uma fina névoa assim que deixa a ponta do *nebulizador* e atinge uma pérola de vidro. A formação de pequenas gotículas é chamada de *nebulização*. A névoa passa por uma série de defletores, que promovem uma homogeneização adicional e evitam a passagem de gotículas grandes de líquido (que fluem para fora por meio de um dreno). Uma fina névoa contendo cerca de 5% da amostra inicial alcança a chama. O restante é eliminado por meio de um dreno no fundo do queimador.

Depois que o solvente evapora na chama, a amostra restante vaporiza e se decompõe em átomos. Muitos átomos metálicos (M) formam óxidos (MO) e hidróxidos (MOH) quando se elevam através da chama. As moléculas não têm os mesmos espectros que os átomos, logo o sinal atômico torna-se menos intenso. Se a chama é relativamente rica em combustível (uma chama "rica"), o excesso de compostos de carbono tende a reduzir MO e MOH de volta a M e, portanto, causa um aumento de sensibilidade. O contrário de uma chama rica é uma chama "pobre", que tem excesso de oxidante e é mais quente. Escolhemos chamas pobres ou ricas para fornecer condições ótimas para elementos diferentes.

A combinação mais comum de combustível e oxidante é a de acetileno e ar, que produz uma chama com temperatura de 2400-2700 K (Tabela 20-1). Quando uma chama mais quente é necessária para atomização de elementos *refratários* (aqueles com elevados pontos de ebulição), utilizamos, geralmente, uma mistura de acetileno com óxido nitroso. A altura acima da cabeça do queimador em que se observa a absorção ou emissão atômica máxima depende do elemento que está sendo medido, bem como das vazões da amostra, do combustível e do oxidante. Esses parâmetros podem ser otimizados para uma determinada análise.

Figura 20-4 Queimador por mistura prévia com um nebulizador pneumático. A fenda na cabeça do queimador tem normalmente 10 cm de comprimento e 0,5 mm de largura.

Fornos

O **forno de grafita** aquecido eletricamente, visto na Figura 20-5*a*, oferece uma sensibilidade maior do que a proporcionada por uma chama e necessita de menos amostra. Cerca de 1 a 100 μL de amostra são injetados dentro do forno através do orifício no centro. O feixe de luz se desloca através de janelas em cada extremidade do tubo. A temperatura máxima recomendada é de 2550°C por não mais do que 7 s. Para evitar a oxidação da grafita, esta é envolvida com uma atmosfera de Ar.

Os fornos oferecem uma sensibilidade maior e necessitam de uma quantidade menor de amostra do que uma chama.

Grafita é uma forma de carbono. Em alta temperatura na presença de ar, $C(s) + O_2 \longrightarrow CO_2$.

Um forno de grafita tem alta sensibilidade porque ele confina os átomos no caminho óptico por vários segundos. Na espectroscopia de chama a amostra é diluída durante a nebulização e seu tempo de residência no caminho óptico é somente uma fração de um segundo. O volume mínimo de amostra necessário para a análise de chama é de 10 mL, pois a amostra está constantemente fluindo pela chama. O forno de grafita requer somente dezenas de microlitros. Em uma caso extremo, quando somente nanolitros de fluido tubular renal estavam disponíveis, foi concebido um método para transferir, de forma reprodutível, 0,1 nL para um forno para análise de Na e K. A precisão com um forno raramente é melhor do que 5-10% com injeção manual da amostra, mas a injeção automatizada melhora a reprodutibilidade.

A amostra é injetada em uma *plataforma L'vov* dentro do forno da Figura 20-5*a*. O analito não vaporiza até que a parede do forno atinja uma temperatura constante (Figura 20-5*b*). Se

Tabela 20-1 Temperaturas máximas de chama

Combustível	Oxidante	Temperatura (K)
Acetileno	Ar	2400–2700
Acetileno	Óxido nitroso	2900–3100
Acetileno	Oxigênio	3300–3400
Hidrogênio	Ar	2300–2400
Hidrogênio	Oxigênio	2800–3000
Cianogênio	Oxigênio	4800

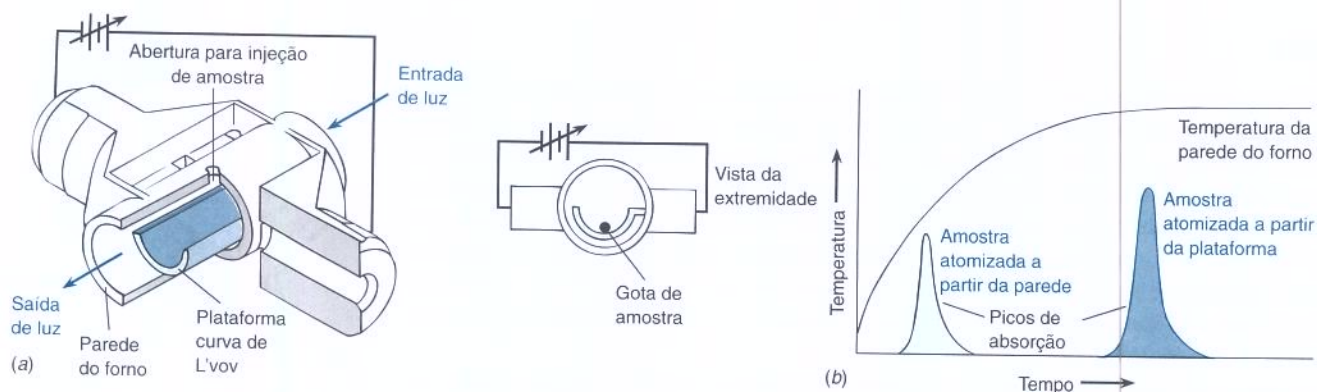



Figura 20-5 (*a*) Forno de grafita aquecido eletricamente para espectroscopia atômica. A amostra é injetada através da porta no topo. A *plataforma de L'vov* dentro do forno é aquecida pela radiação proveniente da parede externa. A plataforma é fixada à parede por meio de um pequeno suporte, que não é visto na figura. [Cortesia de Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT.] (*b*) Perfis de aquecimento comparando a evaporação do analito a partir da parede e a partir da plataforma.

a amostra fosse injetada diretamente sobre a parede interna do forno a atomização ocorreria enquanto a parede fosse aquecida a uma velocidade de 2 000 K/s (Fig 20-5*b*), e o sinal seria muito menos reprodutível do que com a plataforma.

O operador tem que determinar, em cada etapa da análise, qual o tempo razoável de operação e qual a temperatura adequada. Uma vez que uma sequência correta de operações (um programa) tenha sido estabelecida, ela pode ser aplicada a amostras semelhantes.

Um operador qualificado tem que determinar as condições de aquecimento para três ou mais etapas para atomizar corretamente a amostra. Para analisar o teor de Fe na ferritina, uma proteína acumuladora de ferro, são injetados 10 μL de uma amostra contendo ~0,1 ppm de Fe em um forno de grafita frio. O forno é programado para *secar* a amostra a 125°C por 20 s, de modo a remover o solvente. Após a secagem, ocorre a *queima* (também chamada de *pirólise*) a 1400°C por 60 s para destruir a matéria orgânica, que cria fumaça, o que interferiria com a medida óptica. *Atomização* é então realizada a 2100°C por 10 s, durante os quais a absorbância atinge um máximo e então diminui quando o Fe evapora do forno. O sinal analítico é a absorbância integrada no tempo (a área do pico). Finalmente, o forno é aquecido a 2500°C por 3 s, para vaporizar qualquer resíduo.

A temperatura necessária para queimar a **matriz** da amostra (o meio contendo o analito) pode vaporizar também o analito. *Modificadores de matriz* podem retardar a evaporação do analito até que a matriz tenha sido queimada. Alternativamente, um modificador de matriz pode aumentar a vaporização da matriz e, portanto, reduzir a interferência pela matriz durante a atomização. Por exemplo, o nitrato de amônio é um modificador de matriz que, adicionado à água do mar, reduz a interferência pelo NaCl. A Figura 20-6*a* mostra um perfil de aquecimento de um forno de grafita usado para analisar Mn em água do mar. Quando uma solução de NaCl 0,5 M é submetida a esse perfil são observados os sinais correspondentes ao comprimento de onda analítico do Mn, como se vê na Figura 20-6*b*. Grande parte da absorbância aparente é provavelmente devida à dispersão da luz causada pela fumaça produzida durante o aquecimento do NaCl. O sinal do NaCl no início da atomização interfere com a medida de Mn. A adição de NH_4NO_3 à amostra na Figura 20-6*c* reduz muito o sinal da matriz formando NH_4Cl e $NaNO_3$, substâncias que evaporam de maneira limpa, em vez de produzirem fumaça.

Quando um forno de grafita é utilizado, é importante monitorar o sinal de absorção como uma função do tempo, como na Figura 20-6. A forma dos picos ajuda a decidir como ajustar o tempo e a temperatura em cada etapa de modo a se obter um sinal claro do analito. Além disso, um forno de grafita possui um tempo de vida finito. A degradação da forma do pico,

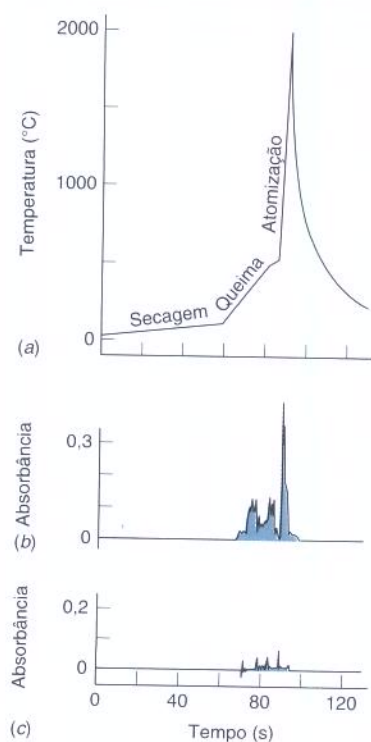



Figura 20-6 Redução de interferência utilizando-se um modificador de matriz. (*a*) Perfil de temperatura de um forno de grafita para a análise de Mn na água do mar. (*b*) Perfil de absorbância quando 10 μL de NaCl 0,5 M, com grau analítico, são submetidos ao tratamento térmico. A absorbância é monitorada, com uma largura de banda de 0,5 nm, no comprimento de onda do Mn, 279,5 nm. (*c*) A absorbância é muito reduzida para 10 μL de NaCl 0,5 M mais 10 μL do modificador de matriz NH_4NO_3 50% em massa. [De M. N. Quigley e F. Vernon, *J. Chem. Ed.* **1996**, *73*, 980.]

a perda de precisão ou uma grande variação no coeficiente angular da curva de calibração indica que é tempo de trocar de forno.

Uma amostra pode ser *pré-concentrada* por injeção e evaporação de múltiplas alíquotas no forno de grafita antes da queima e atomização. Por exemplo, para medir traços de arsênio em água de beber foi injetada e evaporada uma alíquota de 30 μL de água, juntamente com um modificador de matriz. O procedimento foi repetido mais cinco vezes, de modo que a amostra total foi de 180 μL. O limite de detecção para o As foi 0,3 μg/L (partes por bilhão). Sem a etapa de pré-concentração o limite de detecção seria aproximadamente seis vezes maior (1,8 μg/L). Essa melhoria é crítica, porque o As é altamente tóxico em concentrações de apenas algumas partes por bilhão.

Plasma Acoplado Indutivamente

O **plasma acoplado indutivamente** na Figura 20-7 alcança uma temperatura muito maior do que a chama de combustão. No plasma, a temperatura elevada e a estabilidade eliminam muitos dos problemas encontrados com chamas convencionais. Uma desvantagem do plasma é que ele é mais caro para compra e operação.

O plasma é energizado por uma bobina de indução de radiofrequência colocada em torno de um queimador de quartzo. Após uma faísca, obtida a partir de uma bobina de Tesla, o gás Ar se ioniza e os elétrons livres são acelerados pelo campo de radiofrequência, aquecendo o gás de 6 000 a 10 000 K através da colisão com átomos.

No nebulizador pneumático da Figura 20-4, uma amostra líquida é aspirada pelo fluxo de gás e forma pequenas gotas quando atinge a pérola de vidro. A concentração de analito, necessária para um sinal adequado (Figura 20-2), é reduzida em uma ordem de grandeza com o *nebulizador ultrassônico* na Figura 20-8, onde a amostra líquida é direcionada para um cristal oscilando em 1 MHz. A vibração do cristal dá origem a um aerossol fino que é transportado pelo fluxo de Ar através de um tubo aquecido, onde ocorre a evaporação do solvente. O fluxo passa então por uma região refrigerada, onde o solvente condensa e é removido. O analito alcança a chama do plasma sob a forma de um aerossol constituído por partículas sólidas e secas. A energia do plasma não é desperdiçada na evaporação do solvente, de modo que mais energia está disponível para a atomização. Além disso, neste caso uma fração maior da amostra original alcança o plasma do que com um nebulizador convencional. Os limites de detecção para um plasma acoplado indutivamente podem ser melhorados de 3 a 10 vezes observando-se a emissão ao longo de todo comprimento do plasma, em vez de uma observação feita ao longo do diâmetro do plasma.

Figura 20-7 Perfil de temperatura de um típico plasma acoplado indutivamente usado em espectroscopia analítica. [De V. A. Fassel, *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 1290A.]

Limites de Detecção

O *limite de detecção* na Equação 5-4 é encontrado medindo-se o desvio-padrão de amostras repetidas cujas concentrações de analito são de ~1 a ~5 vezes o limite de detecção. Limites

Figura 20-8 (*a*) Nebulizador ultrassônico, que diminui o limite de detecção para a maioria dos elementos em uma ordem de grandeza. (*b*) Névoa criada quando a amostra é borrifada sobre a superfície do cristal vibrando. [Cortesia de Cetac Technologies, Omaha, NB.]

Elemento	Emissão de plasma acoplado indutivamente	Absorção atômica de chama	Absorção atômica de forno de grafita	Plasma acoplado indutivamente–espectrometria de massa
Li	0,7	2	0,1	0,0002
Be	0,07	1	0,02	0,0009
B	1	500	15	0,0008
C	10	—	—	
N				
O				
F				
Ne				
Na	3	0,2	0,005	0,0002
Mg	0,08	0,3	0,004	0,0003
Al	2	30	0,01	0,0002
Si	5	100	0,1	<0,0001
P	7	40 000	30	<0,0001
S	3	—	—	0,0001
Cl	60	—	—	—
Ar				
K	20	3	0,1	0,0002
Ca	0,07	0,5	0,01	0,007
Sc	0,3	40	—	0,0002
Ti	0,4	70	0,5	0,004
V	0,7	50	0,2	0,0003
Cr	2	3	0,01	0,0003
Mn	0,2	2	0,01	0,0002
Fe	0,7	5	0,02	0,008
Co	1	4	0,02	0,0002
Ni	3	90	0,1	0,001
Cu	0,9	1	0,02	0,0005
Zn	0,6	0,5	0,001	0,003
Ga	10	60	0,5	0,006
Ge	20	200	—	0,002
As	7	200	0,2	0,003
Se	10	250	0,5	0,05
Br	150	—	—	0,02
Kr				
Rb	1	7	0,05	0,0003
Sr	0,2	2	0,1	0,0003
Y	0,6	200	—	0,0003
Zr	2	1000	—	0,0006
Nb	5	2000	—	0,0008
Mo	3	20	0,02	0,002
Tc				
Ru	10	60	1	0,001
Rh	20	4	—	0,0003
Pd	4	10	0,3	0,001
Ag	0,8	2	0,005	0,0007
Cd	0,5	0,4	0,003	0,0008
In	20	40	1	0,0003
Sn	9	30	0,2	0,0009
Sb	9	40	0,1	0,001
Te	4	30	0,1	0,02
I	40	—	—	0,002
Xe				
Cs	40 000	4	0,2	0,0003
Ba	0,6	10	0,04	0,0003
La	1	2000	—	0,0003
Hf	4	2000	—	0,0008
Ta	10	2000	—	0,0005
W	8	1000	—	0,002
Re	3	600	—	0,0007
Os	0,2	100	—	0,002
Ir	7	400	—	0,0004
Pt	7	100	0,2	0,001
Au	2	10	0,1	0,0009
Hg	7	150	2	0,0009
Tl	10	20	0,1	0,0004
Pb	10	10	0,05	0,0006
Bi	7	40	0,1	0,0005
Po				
At				
Rn				
Ce	2	—	—	0,0003
Pr	9	6000	—	0,0002
Nd	10	1000	—	0,001
Pm				
Sm	10	1000	—	0,001
Eu	0,9	20	0,5	0,0004
Gd	5	2000	—	0,001
Tb	6	500	0,1	0,0002
Dy	2	30	1	0,0009
Ho	2	40	—	0,0002
Er	0,7	30	2	0,0007
Tm	2	900	—	0,0002
Yb	0,3	4	—	0,001
Lu	0,3	300	—	0,0002
Th	7	—	—	0,0003
Pa				
U	60	40 000	—	0,0005
Np				
Pu				
Am				
Cm				
Bk				
Cf				
Es				
Fm				
Md				
No				
Lr				

Limites de detecção (ng/mL)
Fe 0,7 — Emissão de plasma acoplado indutivamente
5 — Absorção atômica de chama
0,02 — Absorção atômica de forno de grafita
0,008 — Plasma acoplado indutivamente–espectrometria de massa

Requer chama de N_2O/C_2H_2 e é, portanto, mais bem analisado por plasma acoplado indutivamente
Mais bem analisado por emissão.

Figura 20-9 Limites de detecção para chama, forno e plasma acoplado indutivamente para emissão. Observam-se também os limites de detecção por plasma acoplado indutivamente–espectrometria de massa (ng/g = ppb). [De R. J. Gill, *Am. Lab.*, novembro 1993, p. 24F; T. T. Nham, *Am. Lab.*, agosto 1998, p. 17A; e V. B. E. Thomsen, G. J. Roberts e D. A. Tsourides, *Am. Lab.*, agosto 1997, p. 18H.] Análises quantitativas exatas necessitam concentrações de 10-100 vezes o limite de detecção.

Tabela 20-2 Comparação dos limites de detecção para o íon N_i^+ a 231 nm

Técnica	Limites de detecção para diferentes instrumentos (ng/mL)
Plasma acoplado indutivamente–emissão atômica (nebulizador pneumático)	3–50
Plasma acoplado indutivamente–emissão atômica (nebulizador ultrassônico)	0,3–4
Forno de grafita–absorção atômica	0,02–0,06
Plasma acoplado indutivamente–espectometria de massa	0,001–0,2

FONTE: J.-M. Mermet and E. Poussel, *Appl. Spectros.* **1995**, *49*, 12A.

de detecção para um forno são normalmente 100 vezes menores do que os de uma chama (Figura 20-9), porque a amostra é confinada em um volume pequeno por um tempo relativamente longo no forno.

Pergunte a Você Mesmo

20-B. (a) Por que podemos detectar amostras menores com concentrações mais baixas através de um forno do que com uma chama ou um plasma?
(b) Estanho pode ser lixiviado (dissolvido) de latas para alimentos de aço estanhado. A ingestão semanal tolerável de estanho na alimentação é de 14 mg/kg de massa corpórea. Quantos quilogramas de suco de tomate enlatado excederão a ingestão semanal tolerável para uma mulher de 55 kg?

Estanho em latas de alimentos (mg de Sn/kg de alimento) medido por plasma acoplado indutivamente

Suco de tomate	241	Salada de frutas	73	Carne com chili	2
Suco de toranja	182	Pêssego em calda	58	Sopa húngara	2
Abacaxi	114	Chocolate líquido	2		

De L. Perring e M. Basic-Dvorzak, *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *374*, 235.

20-3 Como a Temperatura Afeta a Espectroscopia Atômica

A temperatura determina o grau com que uma amostra se decompõe em átomos e a probabilidade de um átomo ser encontrado no estado fundamental, no estado excitado ou ionizado. Cada um desses efeitos influencia a intensidade do sinal que é observado.

A Distribuição de Boltzmann

Consideremos um átomo com dois níveis de energia separados pela diferença de energia ΔE (Figura 20-10). Chamemos o nível inferior de E_0 e o nível superior de E^*. Um átomo (ou uma molécula) pode ter mais de um estado disponível em um determinado nível de energia. A Figura 20-10 mostra três estados em E^* e dois em E_0. O número de estados em cada nível de energia é denominado *degeneração*. Sejam as degenerescências g_0 e g^*.

A **distribuição de Boltzmann** exprime as populações relativas de estados diferentes em equilíbrio térmico. Se existe o equilíbrio (o que não é verdadeiro em todas as partes de uma chama), a população relativa (N^*/N_0) de dois estados quaisquer é

Figura 20-10 Dois níveis de energia com degenerescências g_0 e g^*. Os átomos no estado fundamental podem absorver luz ao serem promovidos ao estado excitado. Os átomos no estado excitado podem emitir luz para retornar ao estado fundamental.

Distribuição de Boltzmann:
$$\frac{N^*}{N_0} = \left(\frac{g^*}{g_0}\right) e^{-\Delta E/kT} \quad (20\text{-}1)$$

onde T é a temperatura (K) e k é a constante de Boltzmann ($1{,}381 \times 10^{-23}$ J/K).

O Efeito da Temperatura sobre a População do Estado Excitado

O estado excitado de mais baixa energia de um átomo de sódio se situa $3{,}371 \times 10^{-19}$ J/átomo acima do estado fundamental. A degeneração do estado excitado é 2, enquanto a do estado fundamental é 1. Vamos calcular a fração de átomos de sódio no estado excitado em uma chama de ar-acetileno a 2600 K:

$$\frac{N^*}{N_0} = \left(\frac{2}{1}\right) e^{-(3{,}371 \times 10^{-19}\ \text{J})/[(1{,}381 \times 10^{-23}\ \text{J/K})(2600\ \text{K})]} = 0{,}000\,167$$

Pouco menos que 0,02% dos átomos estão no estado excitado.

Qual seria a fração de átomos no estado excitado se a temperatura fosse de 2610 K?

$$\frac{N^*}{N_0} = \left(\frac{2}{1}\right) e^{-(3{,}371 \times 10^{-19}\text{J})/[(1{,}381 \times 10^{-23}\ \text{J/K})(2610\ \text{K})]} = 0{,}000\,174$$

Uma elevação da temperatura de 10 K muda a população do estado excitado de 4% neste exemplo.

A fração de átomos no estado excitado ainda é menor que 0,02%, porém esta fração aumentou de 100(1,74 – 1,67)/1,67 = 4%.

O Efeito da Temperatura na Absorção e na Emissão

Vimos que, a 2 600 K, mais de 99,98% dos átomos de sódio estão em seu estado fundamental. *A variação da temperatura em 10 K praticamente não afeta a população do estado fundamental e não afetaria visivelmente o sinal em um experimento de absorção atômica.*

Como a intensidade de emissão seria afetada por um aumento de 10 K na temperatura? Na Figura 20-10 vemos que a absorção surge a partir dos átomos no estado fundamental, mas a emissão ocorre a partir dos átomos no estado excitado. A intensidade de emissão é proporcional à população do estado excitado. *Como a população do estado excitado muda de 4% quando a temperatura aumenta 10 K, a intensidade de emissão aumenta em 4%.* É crítico na espectroscopia de *emissão* atômica que a chama seja muito estável, ou a intensidade de emissão variará. Na espectroscopia de *absorção* atômica a variação de temperatura da chama não é tão crítica.

A absorção atômica não é tão sensível à variação de temperatura quanto a emissão atômica.

Praticamente todas as medidas de emissão atômica são executadas em um plasma acoplado indutivamente, pois ele é tão quente que existe uma população significativa de átomos e íons

Tabela 20-3 Efeito da diferença de energia e da temperatura na ocupação de estados excitados

Diferença do comprimento de onda entre estados (nm)	Diferença de energia entre estados (J)	Fração de estados excitados $(N^*/N_0)^a$	
		2500 K	6000 K
250	$7{,}95 \times 10^{-19}$	$1{,}0 \times 10^{-10}$	$6{,}8 \times 10^{-5}$
500	$3{,}97 \times 10^{-19}$	$1{,}0 \times 10^{-5}$	$8{,}3 \times 10^{-3}$
750	$2{,}65 \times 10^{-19}$	$4{,}6 \times 10^{-4}$	$4{,}1 \times 10^{-2}$

a. Obtido da equação $N^*/N_0 = (g^*/g_0)e^{-\Delta E/kT}$ onde $g^* = g_0 = 1$.

no estado excitado. Além disso, no plasma acoplado indutivamente não é necessário nenhuma lâmpada para medidas de emissão. A Tabela 20-3 compara as populações dos estados excitados de uma chama a 2500 K e de um plasma a 6000 K. Embora a fração de átomos excitados seja pequena, cada átomo emite muitos fótons por segundo, pois ele é rapidamente promovido de volta ao estado excitado pelas colisões.

Pergunte a Você Mesmo

20-C. **(a)** Um átomo no estado fundamental absorve luz de comprimento de onda de 400 nm para ser promovido para um estado excitado. Determine a diferença de energia (em joules) entre os dois estados.
(b) Se ambos os estados têm uma degenerescência de $g_0 = g^* = 1$, determine a fração de átomos no estado excitado (N^*/N_0) em equilíbrio térmico a 2500 K.

Figura 20-11 O efeito Doppler. Uma molécula se movendo (*a*) na direção da fonte de radiação "sente" o campo eletromagnético oscilar mais vezes do que uma que se move (*b*) para longe da fonte.

20-4 Instrumentação

Os requisitos fundamentais para a absorção atômica foram mostrados na Figura 20-1. As principais diferenças entre a espectroscopia atômica e a espectroscopia molecular comum residem na fonte de luz, no recipiente da amostra (chama, forno ou plasma) e na necessidade de se subtrair a emissão de fundo do sinal observado.

O Problema da Largura das Linhas

A largura de linha da fonte tem que ser menor que a largura de linha do vapor atômico para que a lei de Beer (Seção 18-2) seja obedecida. Os termos "largura de linha" e "largura de banda" são praticamente sinônimos, mas as "linhas" são normalmente mais estreitas que as "bandas".

Para que a absorbância seja proporcional à concentração do analito a largura de linha da radiação sendo medida tem que ser substancialmente mais estreita que a largura de linha da absorção pelos átomos. As linhas de absorção atômica são muito finas, com uma largura inerente de ~10^{-4} nm.

Dois mecanismos alargam os espectros atômicos. Um deles é o *efeito Doppler*, em que um átomo se movendo na direção da lâmpada (da fonte de radiação) sente a onda eletromagnética oscilar mais frequentemente do que um átomo que esteja se afastando da lâmpada (Figura 20-11). Isto é, um átomo se movendo na direção da fonte "enxerga" a luz com uma frequência maior do que aquela encontrada por um átomo que se afasta da fonte. A largura de linha também é afetada pelo *alargamento devido à pressão*, a partir das colisões entre os átomos. Átomos colidindo absorvem uma faixa maior de frequências do que átomos isolados. O alargamento é proporcional à pressão. O efeito Doppler e o alargamento devido à pressão são semelhantes em módulo e causam, na espectroscopia atômica, larguras de linhas de 10^{-3} a 10^{-2} nm.

Os efeitos Doppler e de pressão alargam as linhas de atômicas de uma a duas ordens de grandeza em relação às suas larguras de linha inerentes.

Lâmpadas de Catodo Oco

Para produzirmos linhas estreitas, com frequência correta para a absorção atômica, usamos uma **lâmpada de catodo oco**, cujo catodo é feito do elemento que queremos analisar. A lâm-

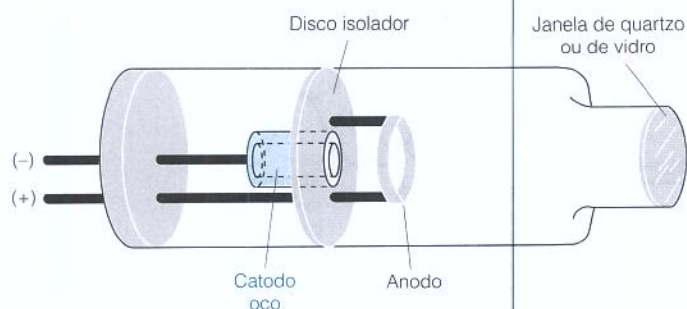



Figura 20-12 Uma lâmpada de catodo oco.

Figura 20-13 Larguras de linha correspondentes à emissão de um catodo oco relativas à absorção atômica e a um monocromador. A largura de linha do catodo oco é mais fina, pois a temperatura do gás dentro da lâmpada é inferior à temperatura da chama (de modo que há um alargamento Doppler menor) e a pressão na lâmpada é menor que a pressão na chama (de modo que o alargamento por pressão é menor).

pada na Figura 20-12 é preenchida com Ne ou Ar em uma pressão de 130-700 Pa. Uma alta diferença de potencial elétrico entre o anodo e o catodo ioniza o gás e acelera os cátions na direção do catodo. Os íons atingindo o catodo "expelem" átomos do catodo metálico para a fase gasosa. Os átomos metálicos na fase gasosa, excitados por meio de colisões com elétrons de alta energia, emitem fótons para retornar ao estado fundamental. Essa radiação atômica, mostrada na Figura 20-3, tem a mesma frequência que a absorvida pelos átomos do analito em uma chama ou em um forno. A largura de linha na Figura 20-13 é suficientemente fina para que a lei de Beer seja válida. *É necessária uma lâmpada com catodo diferente para cada elemento a ser determinado.*

Correção da Radiação de Fundo

A espectroscopia atômica requer a **correção para radiação de fundo** para distinguir o sinal do analito do sinal da absorção, da emissão e do espalhamento óptico da matriz da amostra, da chama, do plasma ou de um forno de grafita. Por exemplo, a Figura 20-14 mostra o espectro de absorção do Fe, Cu e Pb em um forno de grafita. Os picos correspondentes aos sinais atômicos são estreitos, com uma absorbância máxima em torno de 1,0, e encontram-se sobrepostos a um patamar de radiação de fundo com absorbância de 0,3. Se não subtrairmos a absorbância de fundo teremos erros significativos. A correção para radiação de fundo é mais crítica para fornos de grafita, que tendem a conter fumaça residual proveniente da etapa de queima. O espalhamento óptico causado pela fumaça tem que ser distinguido de alguma maneira da absorção óptica pelo analito.

O sinal da radiação de fundo se origina da absorção, emissão ou espalhamento pela chama, pelo plasma ou pelo forno, e por tudo que está presente na amostra além do analito (a *matriz*).

Para a absorção atômica, a *correção Zeeman da radiação de fundo* é a mais comumente encontrada em instrumentos modernos existentes em laboratórios de pesquisas e industriais. Quando um campo magnético forte é aplicado paralelamente ao trajeto da luz através de uma chama ou de um forno, as linhas de absorção (ou emissão) dos átomos do analito são divididas em três componentes (Figura 20-15). Dois desses componentes são deslocados para comprimentos de onda ligeiramente maior e ligeiramente menor. O terceiro componente não é deslocado, mas tem a polarização eletromagnética errada para absorver luz proveniente da lâmpada. Portanto, a absorção do analito diminui acentuadamente na presença do campo

Figura 20-14 Espectro de absorção de bronze dissolvido em HNO_3, obtido usando-se um forno de grafita. Observe a alta absorbância de fundo constante de 0,3 nesta região estreita do espectro. [A partir de B. T. Jones, B. W. Smith e J. D. Winefordner, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1670.]

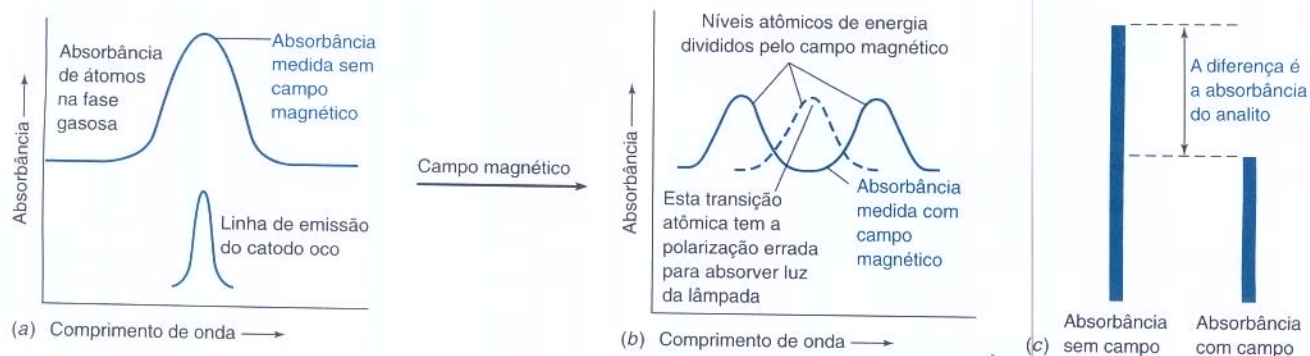



Figura 20-15 Princípio da correção Zeeman da radiação de fundo para a espectroscopia de absorção atômica. (*a*) Na ausência de um campo magnético, observamos a soma das absorbâncias do analito e da radiação de fundo. (*b*) Na presença de um campo magnético, a absorbância do analito é dividida para longe do comprimento de onda do catodo oco e a absorbância é devida somente à radiação de fundo. (*c*) O sinal desejado é a diferença entre os sinais observados sem e com campo magnético.

magnético. Para a correção Zeeman da radiação de fundo o campo magnético é ligado e desligado alternadamente. A absorção pela amostra mais a radiação de fundo é observada quando o campo está desligado, e absorção apenas pela radiação de fundo é observada quando o campo está ligado. A diferença entre as duas absorbâncias é devida ao analito.

Espectrômetros de emissão atômica fornecem correção da radiação de fundo através da medida do sinal no comprimento de onda do pico de emissão e, a seguir, em comprimentos de onda ligeiramente acima e abaixo do pico, onde o sinal retornou para o nível da radiação de fundo. O sinal médio de ambos os lados do pico é subtraído do sinal do pico.

Análise de Multielementos com um Plasma Acoplado Indutivamente

Comparação de métodos:

Absorção atômica através de chama
- equipamento de custo mais barato
- é necessária uma lâmpada diferente para cada elemento
- sensibilidade pequena

Absorção atômica através de forno
- equipamento caro
- é necessária uma lâmpada diferente para cada elemento
- alta radiação de fundo
- sensibilidade muito alta

Emissão por plasma
- equipamento caro
- nenhuma lâmpada
- baixa radiação de fundo e baixa interferência
- sensibilidade moderada

Plasma acoplado indutivamente–espectrometria de massa
- equipamento muito caro
- nenhuma lâmpada
- radiação de fundo mínima e interferência mínima
- altíssima sensibilidade

A emissão atômica com plasma acoplado indutivamente é mais versátil do que a absorção atômica, porque a emissão não necessita de uma lâmpada para cada elemento. Um elemento emite luz em muitas frequências características. Até ~70 elementos podem ser determinados simultaneamente. Uma maneira de medir muitos elementos em uma única amostra é varrer com o monocromador, direcionando um comprimento de onda de cada vez para o detector. Esse processo necessita de tempo para integrar o sinal em cada comprimento de onda (normalmente 1 a 10 s em cada comprimento de onda) e para rodar a rede de difração no monocromador de um comprimento de onda para outro. Dezenas de mililitros de amostra podem ser requeridos no tempo necessário para medir vários elementos.

Alternativamente, na Prancha 21, no encarte a cores, a emissão atômica que entra em cima, à direita, é dispersada por um prisma no plano vertical e dispersada no plano horizontal por uma rede de difração. A radiação forma um padrão bidimensional que atinge um detector semicondutor semelhante ao que existe em uma câmara digital. Cada pixel recebe um comprimento de onda diferente e, portanto, responde a um elemento diferente.

Os espectrômetros podem ser purgados com N_2 ou Ar, de modo a excluir o O_2, o que permite que comprimentos de onda na região do ultravioleta na faixa de 100-200 nm sejam observados. Essa região espectral permite uma detecção mais sensível de alguns elementos que são normalmente detectados em comprimentos de onda maiores, e permite que halogênios, P, S e N sejam medidos (com limites de detecção inferiores de dezenas de partes por milhão). Esses elementos não podem ser observados em comprimentos de onda superiores a 200 nm. Em uma aplicação, N em fertilizantes é medido juntamente com outros elementos principais. A tocha do plasma é especialmente projetada para ser purgada com Ar para eliminar N_2 do ar. Amostras desconhecidas são purgadas com He para remover o ar dissolvido. A emissão do N é observada próxima de 174 nm.

Pergunte a Você Mesmo

20-D. Como a correção da radiação de fundo é realizada na espectroscopia de absorção atômica e na espectroscopia de emissão atômica?

20-5 Interferência

Interferência é qualquer efeito que altera o sinal enquanto a concentração do analito permanece constante. A interferência pode ser corrigida anulando-se a fonte de interferência ou preparando-se padrões que exibem a mesma interferência.

Tipos de interferência

Tipos de interferência:
- *espectral:* sinais indesejados se sobrepõem ao sinal do analito
- *química:* reações químicas diminuem a concentração de átomos do analito
- *ionização:* ionização dos átomos do analito diminui a concentração de átomos neutros

Interferência espectral ocorre quando o sinal do analito se sobrepõe aos sinais de outros elementos presentes na amostra ou aos sinais provenientes da chama ou do forno. O melhor meio para trabalhar com a sobreposição entre as linhas de elementos diferentes em uma amostra é escolher um outro comprimento de onda para a análise. As linhas no espectro de uma molécula são muito mais largas do que as de um átomo, de modo que a interferência espectral pode ocorrer em vários comprimentos de onda. A Figura 20-16 mostra um exemplo de um plasma contendo átomos de Y e de Ba, bem como moléculas de YO. Elementos que formam óxidos estáveis na chama normalmente dão interferência espectral.

A **interferência química** é causada por qualquer constituinte da amostra que diminua a extensão de atomização do analito. Por exemplo, os íons SO_4^{2-} e PO_4^{3-} dificultam a atomização do Ca^{2+}, possivelmente pela formação de sais que não são voláteis. *Agentes de liberação* podem ser adicionados a uma amostra para diminuir a interferência química. O EDTA e a 8-hidroxiquinolina protegem o Ca^{2+} dos efeitos de interferência do SO_4^{2-} e do PO_4^{3-}. O La^{3+} também é um agente de liberação, aparentemente porque reage preferencialmente com o PO_4^{3-} e libera o Ca^{2+}. Uma chama rica em combustível reduz certas espécies oxidadas de analito que, de outra maneira, dificultariam a atomização. Maiores temperaturas de chama eliminam várias espécies de interferência química.

A **interferência de ionização** é um problema na análise de metais alcalinos, que têm os menores potenciais de ionização. Para qualquer elemento podemos escrever uma reação de ionização em fase gasosa:

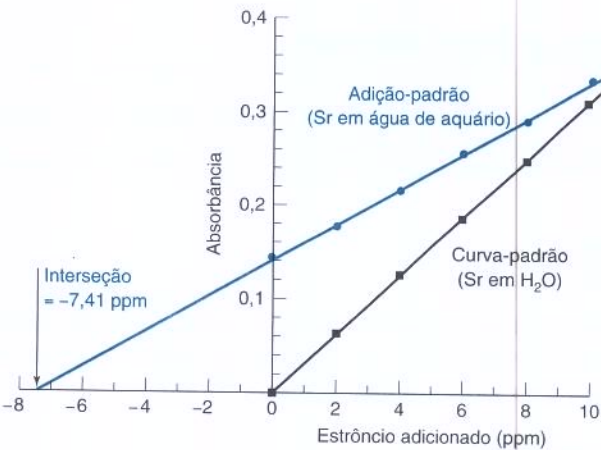
$$M(g) \rightleftharpoons M^+(g) + e^-(g) \qquad K = \frac{[M^+][e^-]}{[M]} \tag{20-2}$$

Em 2 450 K e a uma pressão de 0,1 Pa, o sódio é 5% ionizado. Com seu potencial de ionização menor, o potássio é 33% ionizado nas mesmas condições. Como os átomos ionizados possuem níveis de energia diferentes dos átomos neutros, o sinal desejado diminui.

Um *supressor de ionização* é um elemento adicionado a uma amostra para diminuir a ionização do analito. Por exemplo, na análise do potássio é adicionado 1 mg/mL de CsCl, pois o césio é mais facilmente ionizável que o potássio. Produzindo uma grande concentração de elétrons na chama, a ionização do Cs inverte a Reação 20-2 para o K. Esta inversão é um exemplo do princípio de Le Châtelier.

Figura 20-16 Emissão de um plasma produzido pela irradiação laser do supercondutor de alta temperatura $YBa_2Cu_3O_7$. O sólido é vaporizado pelo laser e os átomos e moléculas excitados na fase gasosa emitem luz em comprimentos de onda característicos. [A partir de W. A. Weimer, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *52*, 2171.]

O *método de adição-padrão*, descrito na Seção 5-3, compensa uma série de interferências adicionando quantidades conhecidas de analito à amostra desconhecida em sua matriz complexa. Por exemplo, a Figura 20-17 mostra a análise de estrôncio em água de aquário pelo método da adição-padrão. O coeficiente angular da curva de adição-padrão é de 0,018 8 unidade de absorbância/ppm. Por outro lado, se Sr é adicionado à água destilada, o coeficiente angular é de 0,030 8 unidade de absorbância/ppm. Isto é, em água destilada a absorbância aumenta 0,030 8/0,018 8 = 1,64 vez mais que a cada adição-padrão de Sr feita em água de aquário. Atribuímos a resposta menor em água de aquário à interferência por outras espécies presentes. O valor absoluto da interseção da curva de adição-padrão com o eixo dos x, 7,41 ppm, é uma medida razoável do Sr em água de aquário. Se tivéssemos apenas medido a ab-

Figura 20-17 Curvas de calibração para absorção atômica do Sr adicionado à água destilada e para a adição-padrão de Sr à água de aquário. Todas as soluções são feitas a um volume constante, de modo que a ordenada do gráfico corresponde a concentração de Sr adicionado. [Dados de L. D. Giles de Pelichy, C. Adams e E. T. Smith, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 1192.]

sorção atômica de Sr em água de aquário e usado a curva de calibração para a água destilada teríamos superestimado a concentração de Sr em 64%.

Virtudes do Plasma Acoplado Indutivamente

Um plasma de argônio elimina interferências comuns. O plasma é duas vezes mais quente que a chama convencional, e o tempo de residência do analito no plasma é cerca de duas vezes maior. Portanto, a atomização é mais completa e o sinal consequentemente aumenta. A formação de óxidos e hidróxidos do analito é desprezível. O plasma é relativamente livre da radiação de fundo.

Autoabsorção: átomos no estado fundamental na parte de fora da chama, que é mais fria, absorvem a emissão de átomos excitados no centro da chama, diminuindo, portanto, a emissão total. Quanto maior a concentração de analito, maior a autoabsorção e a não linearidade da curva de calibração.

Na espectroscopia de emissão de chama a concentração dos átomos excitados eletronicamente na parte de fora da chama, que é mais fria, é menor que na parte central da chama, que é mais quente. A emissão na região central é absorvida na região externa. Essa *autoabsorção* aumenta com o aumento da concentração do analito e produz curvas de calibração não lineares. Em um plasma, a temperatura é mais uniforme e a autoabsorção não é tão importante. A Tabela 20-4 mostra que as curvas de calibração de emissão de plasma são lineares em praticamente cinco ordens de grandeza, comparadas com apenas cerca de duas ordens de grandeza nas chamas e nos fornos.

Tabela 20-4 Comparação dos métodos de análise atômica

	Absorção em chama	Absorção em forno	Emissão de plasma	Plasma–espectrometria de massa
Limites de detecção (ng/g)	10–1000	0,01–1	0,1–10	0,000 01–0,000 1
Faixa linear	10^2	10^2	10^5	10^8
Precisão				
Tempo curto (5–10 min)	0,1–1%	0,5–5%	0,1–2%	0,5–2%
Tempo longo (horas)	1–10%	1–10%	1–5%	<5%
Interferências				
Espectral	Muito poucas	Muito poucas	Muita	Pouca
Química	Muita	Muita realmente	Muito poucas	Alguma
Massa	—	—	—	Muita
Tempo por amostra	10–15 s/elemento	3–4 min/elemento	6–60 elementos/min	Todos os elementos em 2–5 min
Sólidos dissolvidos	0,5–5%	>20% de suspensões e sólidos	1–20%	0,1–0,4%
Volume de amostra	Grande	Muito pequeno	Médio	Médio
Custo para aquisição	1	2	4–9	10–15

FONTE: Adaptado de TJA Solutions, Franklin, MA, EUA.

Pergunte a Você Mesmo

20-E. O que significa interferência **(a)** espectral, **(b)** química e **(c)** de ionização? **(d)** Ossos consistem na proteína colágeno e no mineral hidroxiapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. O conteúdo de Pb em esqueletos humanos arqueológicos medidos por absorção atômica em forno de grafita joga luz sobre os costumes e situação econômica das pessoas em tempos históricos.[2] Explique por que o La^{3+} é adicionado a amostras de ossos para suprimir a interferência da matriz na análise do Pb.

20-6 Plasma Acoplado Indutivamente–Espectrometria de Massa

Plasma acoplado indutivamente–espectrometria de massa é uma das técnicas mais sensíveis disponíveis para análise de traço. Íons do analito produzidos no plasma são direcionados para a entrada de um espectrômetro de massa que separa os íons com base nas suas razões massa-carga. Íons são medidos com um detector extremamente sensível, cuja operação é semelhante à de um tubo fotomultiplicador. A faixa linear apresentada na Tabela 20-4 se estende a aproximadamente oito ordens de grandeza, e o limite de detecção é 100–1 000 vezes menor que a absorção atômica em forno.

A Figura 20-18 mostra um exemplo no qual grãos de café foram extraídos com ácido nítrico, grau p.a., e o extrato aquoso analisado por plasma acoplado indutivamente–espectrometria de massa. O café, que é preparado por grãos cubanos ou havaianos, contém ~15 ng de Pb/mL. Entretanto, os grãos cubanos também contêm Hg com uma concentração semelhante à do Pb.

Um problema que é único para a espectrometria de massa é a **interferência isobárica**, em que íons com razões massa-carga semelhantes não podem ser distinguidos uns dos outros. Por exemplo, o $^{40}Ar^{16}O^+$, encontrado em um plasma de Ar, tem aproximadamente a mesma massa que o $^{56}Fe^+$. O $^{138}Ba^{2+}$, duplamente ionizado, interfere com o $^{69}Ga^+$, pois ambos apresentam aproximadamente o mesmo valor da razão massa/carga (138/2 = 69/1). Se um elemento tem múltiplos isótopos, pode-se verificar a presença de interferência isobárica medindo-se as razões isotópicas. Por exemplo, se as razões entre os isótopos de Se estão de acordo com as razões encontradas na natureza (^{74}Se: ^{76}Se: ^{77}Se: ^{78}Se: ^{80}Se: ^{82}Se = 0,008 7: 0,090: 0,078: 0,235: 0,498: 0,092), então é muito pouco provável que exista alguma interferência nessas massas.

O Ar é um gás "inerte", praticamente sem reatividade química. Entretanto, o íon Ar^+ apresenta a mesma configuração eletrônica do Cl e sua química é semelhante à dos halogênios. O $^{40}Ar^{16}O^+$ e o $^{56}Fe^+$ diferem entre si de 0,02 unidades de massa atômica.

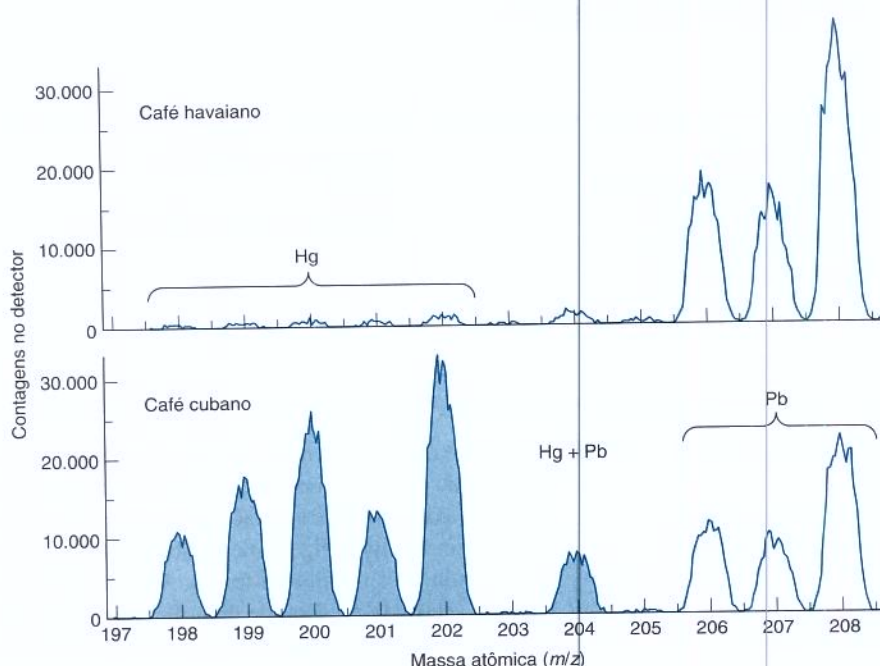



Figura 20-18 Perfil elementar parcial de grãos de café analisados por plasma acoplado indutivamente-espectrometria de massa. Ambos os grãos têm praticamente o mesmo conteúdo de Pb, mas os grãos cubanos têm um teor de Hg bem mais elevado que os grãos havaianos. Como um branco não foi subtraído nos dois espectros, os resíduos de Hg, presentes no espectro superior, podem ser provenientes de um branco. [Cortesia de G. S. Ostrom e M. D. Seltzer, Michelson Laboratory, China Lake, CA, EUA.]

Os limites de detecção para o plasma acoplado indutivamente–espectrometria de massa são tão baixos que as soluções têm que ser feitas com água extremamente pura e HNO_3, grau p.a., em recipientes de Teflon ou polietileno protegidos contra poeira. O HCl e o H_2SO_4 devem ser evitados, pois causam interferências isobáricas. A interface plasma–espectrômetro de massa normalmente não tolera a presença de altas concentrações de sólidos dissolvidos, que tendem a entupir um pequeno orifício entre o plasma e o espectrômetro de massa. O plasma reduz a matéria orgânica a carbono, que pode também entupir o orifício. O material orgânico pode ser analisado se o plasma for alimentado com um pouco de O_2 para oxidar o carbono.

Os efeitos da matriz sobre a produção de íons no plasma são importantes, de modo que os padrões de calibração devem ser preparados na mesma matriz que a do analito. Padrões internos podem ser usados se tiverem praticamente a mesma energia de ionização que o analito. Por exemplo, o Tm pode ser usado como padrão interno em análises de U. As energias de ionização desses dois elementos são, respectivamente, 5,81 e 6,08 eV; portanto, eles ionizam praticamente da mesma maneira em matrizes diferentes. Sempre que possível, devem ser escolhidos padrões internos com apenas um único isótopo, de modo a conseguirmos uma resposta máxima.

Pergunte a Você Mesmo

20-F. Mercúrio tem seis isótopos com significativa abundância natural: ^{198}Hg (10,0%), ^{199}Hg (16,9%), ^{200}Hg (23,1%), ^{201}Hg (13,2%), ^{202}Hg (29,9%), ^{204}Hg (6,9%). O chumbo tem quatro isótopos: ^{204}Pb (1,4%), ^{206}Pb (24,1%), ^{207}Pb (22,1%), ^{208}Pb (52,4%). Por que vemos na Figura 20-18 seis picos para o Hg e quatro para o Pb? Por que não existe contagem para as massas 203 e 205?

Equações Importantes

Distribuição de Boltzmann

$$\frac{N^*}{N_0} = \left(\frac{g^*}{g_0}\right) e^{-\Delta E/kT}$$

N^* = população do estado excitado
N_0 = população do estado fundamental
ΔE = diferença de energia entre os estados excitado e fundamental
g^* = número de estados com energia E^*
g_0 = número de estados com energia E_0

Termos Importantes

atomização
correção da radiação de fundo
distribuição de Boltzmann
espectroscopia de absorção atômica
espectroscopia de emissão atômica
forno de grafita
interferência de ionização
interferência espectral
interferência isobárica
interferência química
lâmpada de catodo oco
matriz
plasma acoplado indutivamente

Problemas

20-1. Compare as vantagens e desvantagens dos fornos e chamas na espectroscopia de absorção atômica.

20-2. Compare as vantagens e desvantagens do plasma acoplado indutivamente e o uso de chamas na espectroscopia atômica.

20-3. A estabilidade da temperatura de chama é mais crítica na absorção atômica ou na emissão atômica? Por quê?

20-4. Espectrômetros de *emissão* atômica fornecem correção de radiação de fundo medindo o sinal no comprimento de onda do pico de emissão e, então, em comprimentos de onda ligeiramente acima e ligeiramente abaixo do pico, onde o sinal voltou para o valor de fundo. A radiação de fundo média é subtraída do sinal de pico. Por que não podemos usar a mesma técnica para correção da radiação de fundo

na *absorção* atômica? (*Sugestão:* pense a respeito da lâmpada.)

20-5. Qual é o propósito de um modificador de matriz na espectroscopia atômica?

20-6. O primeiro estado excitado do Ca é atingido pela absorção de luz com comprimento de onda de 422,7 nm.

(a) Qual é a diferença de energia (J) entre os estados fundamental e excitado? (*Sugestão:* veja a Seção 18.1.)

(b) As degenerescências para o Ca são $g^*/g_0 = 3$. Determine N^*/N_0 a 2500 K.

(c) Qual a porcentagem de alteração da fração em **(b)**, quando ocorre um aumento de 15 K na temperatura?

(d) Determine N^*/N_0 a 6000 K.

20-7. O primeiro estado excitado do Cu é atingido pela absorção de radiação com comprimento de onda de 327 nm.

(a) Qual é a diferença de energia (J) entre os estados fundamental e excitado?

(b) A razão entre as degenerescências para o Cu é $g^*/g_0 = 3$. Determine N^*/N_0 a 2400 K.

(c) Qual a porcentagem de alteração da fração em **(b)**, quando ocorre um aumento de 15 K na temperatura?

(d) Qual será a razão N^*/N_0 a 6000 K?

20-8. *Limite de detecção.* (Consulte a Seção 5-2.) Para calcular o limite de detecção do arsênio em água de torneira por absorção atômica em forno, foram medidas oito amostras de água de torneira com uma baixa concentração de As. A seguir, foram medidas as oito amostras de água de torneira contaminadas propositalmente com 0,50 ppb (ng/mL).

Água de torneira: 0,014, 0,005, 0,011, 0,001, –0,002, 0,002, 0,010, 0,008

Água de torneira + 0,50 ppb de As: 0,046, 0,043, 0,036, 0,037, 0,041, 0,031, 0,039, 0,034

(a) Uma curva de calibração é um gráfico do sinal contra concentração do analito: sinal = m[As] + sinal do branco, onde [As] é a concentração em ppb e m é o coeficiente angular. A água de torneira contaminada propositalmente tem 0,50 ppb mais As do que a água de torneira sem contaminação. Determine o coeficiente angular da reta de calibração encontrando o valor de m na equação (sinal médio com contaminação – sinal médio sem contaminação) = m[0,50 ppb].

(b) A partir da Equação 5-4, determine o limite de detecção.

(c) A partir da Equação 5-5, determine o limite inferior de quantificação.

20-9. *Curva-padrão.* Uma série de padrões de potássio forneceu os seguintes dados a 404,3 nm.

Amostra (μg K/mL)	Intensidade de emissão
Branco	6
5,00	130
10,0	249
20,0	492
30,0	718
Amostra desconhecida	423

(a) Subtraia o branco de cada intensidade de emissão e construa uma curva de calibração (Seção 4-6) da intensidade de emissão corrigida contra concentração da amostra (μg/mL). Determine m, b, s_m, s_b e s_y.

(b) Determine [K^+] (μg/mL) e sua incerteza na amostra desconhecida.

20-10. *Adição-padrão.* Admita que 5,00 mL de soro sanguíneo contendo uma concentração desconhecida de potássio, $[K^+]_i$, forneceram um sinal de emissão atômica de 3,00 mV. Depois da adição de 1,00 mL de uma solução-padrão de K^+ 30 mM e da diluição da mistura a 10,00 mL, o sinal de emissão aumentou de 4,00 mV.

(a) Determine a concentração de padrão adicionado, $[S]_f$, na mistura.

(b) A amostra inicial de 5,00 mL foi diluída a 10,00 mL. Portanto, a concentração de potássio no soro diminuiu de $[K^+]_i$ para $[K^+]_f = \frac{1}{2}[K^+]_i$. Use a Equação 5-6 para determinar o conteúdo original de K^+ no soro, $[K^+]_i$.

20-11. *Adição-padrão.* Uma amostra de soro sanguíneo contendo Na^+ forneceu um sinal de emissão de 4,27 mV. Um volume pequeno do padrão concentrado de Na^+ foi então adicionado para aumentar a concentração de Na^+ de 0,104 M, sem diluir significativamente a amostra. Esta "contaminação" da amostra sanguínea forneceu um sinal de 7,98 mV na emissão atômica. Determine a concentração original de Na^+ no sangue.

20-12. *Adição-padrão.* Uma amostra desconhecida de Cu^{2+} forneceu uma absorbância de 0,262 em uma análise de absorção atômica. A seguir, 1,00 mL de solução contendo 100,0 ppm (= 100,0 μg/mL) de Cu^{2+} foi misturado com 95,0 mL da amostra desconhecida e a mistura foi diluída a 100,0 mL em um balão volumétrico. A absorbância da nova solução foi de 0,500. Determine a concentração original de Cu^{2+} na amostra desconhecida.

20-13. *Adição-padrão.* Uma amostra desconhecida contendo o elemento X foi misturada com alíquotas de uma solução-padrão do elemento X para ser analisada por espectroscopia de absorção atômica. A solução-padrão continha $1,000 \times 10^3$ μg de X por mililitro.

Volume da amostra desconhecida (mL)	Volume de padrão (mL)	Volume total (mL)	Absorbância
10,00	0	100,0	0,163
10,00	1,00	100,0	0,240
10,00	2,00	100,0	0,319
10,00	3,00	100,0	0,402
10,00	4,00	100,0	0,478

(a) Calcule a concentração (em μg de X/mL) do padrão adicionado a cada solução.

(b) Faça um gráfico semelhante ao da Seção 5-3 para determinar a concentração de X na amostra desconhecida. Todas as soluções têm o mesmo volume, de modo que a ordenada é o sinal observado e a abscissa é a concentração da amostra desconhecida diluída.

20-14. *Adição-padrão.* Li^+ foi determinado por emissão atômica utilizando-se adições-padrão de solução contendo 1,62 μg de Li/mL. A partir dos dados apresentados na tabela

a seguir, faça um gráfico de adição-padrão para determinar a concentração de Li na amostra desconhecida pura.

Desconhecida (mL)	Padrão (mL)	Volume final (mL)	Intensidade de emissão (unidades arbitrárias)
10,00	0,00	100,0	309
10,00	5,00	100,0	452
10,00	10,00	100,0	600
10,00	15,00	100,0	765
10,00	20,00	100,0	906

20-15. *Padrão interno.* Uma solução foi preparada pela mistura de 10,00 mL de uma amostra desconhecida (X) com 5,00 mL de padrão (P) contendo 8,24 μg de P/mL e diluindo a 50,0 mL. A razão medida ente os sinais foi (sinal devido a X/sinal devido a P) = 1,69. Em um experimento separado, foi determinado que para a concentração de X igual a 3,42 vezes a concentração de P o sinal devido a X era 0,93 vez tão intenso quanto o sinal de P. Determine a concentração de X na amostra desconhecida.

20-16. *Padrão interno.* Usou-se Mn como padrão interno para a medição de Fe por absorção atômica. Uma mistura-padrão contendo 2,00 μg de Mn/mL e 2,50 μg de Fe/mL deu origem a uma razão (sinal de Fe/sinal de Mn) = 1,05. Preparou-se uma mistura com um volume de 6,00 mL misturando-se 5,00 mL da solução desconhecida de Fe com 1,00 mL contendo 13,5 μg de Mn/mL. A absorbância desta mistura no comprimento de onda do Mn foi de 0,128, e a absorbância no comprimento de onda do Fe foi de 0,185. Determine a molaridade da solução desconhecida de Fe.

20-17. *Certificação de qualidade.* Estanho pode ser quantitativamente retirado (dissolvido) por lixiviação de embalagens para alimentos de aço estanhado.

(a) Para a análise por emissão atômica em plasma indutivamente acoplado, o alimento é digerido por aquecimento por micro-ondas em uma bomba de Teflon (Figura 2-18) em três etapas com HNO_3, H_2O_2 e HCl. CsCl é adicionado à solução final em uma concentração de 1 g/L. Qual a razão de se usar CsCl?

(b) Dados de calibração para a linha de emissão do Sn de 189,927 nm são mostrados na tabela a seguir. Use a função do Excel PROJ.LIN (Seção 4-7) para determinar o coeficiente angular, o coeficiente linear, os seus desvios-padrão e R^2, que é uma medida da qualidade do ajuste dos dados à reta. Desenhe a curva de calibração.

Sn (μg/L)	Intensidade de emissão (unidades arbitrárias)
0	4,0
10,0	8,5
20,0	19,6
30,0	23,6
40,0	31,1
60,0	41,7
100,0	78,8
200,0	159,1

De L. Perring and M. Basic-Dvorzak, *Anal. Bioanal. Chem.* **2002,** *374*, 235.

(c) A interferência devida a uma alta concentração de outros elementos foi observada em diferentes linhas de emissão do Sn. Alimentos contendo pouco estanho foram digeridos e contaminados propositalmente com 100,0 μg/L de Sn. A seguir, outros elementos foram deliberadamente adicionados. A tabela a seguir mostra os resultados selecionados. Que elementos interferem em cada um dos dois comprimentos de onda? Que comprimento de onda é o preferido para a análise?

Elemento adicionado a 50 mg/L	Sn determinado (μg/L) com linha de emissão a 189,927 nm	Sn determinado (μg/L) com linha de emissão a 235,485 nm
Nenhum	100,0	100,0
Ca	96,4	104,2
Mg	98,9	92,6
P	106,7	104,6
Si	105,7	102,9
Cu	100,9	116,2
Fe	103,3	emissão intensa
Mn	99,5	126,3
Zn	105,3	112,8
Cr	102,8	76,4

De L. Perring e M. Basic-Dvorzak, *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *374*, 235.

(d) *Limites de detecção e quantificação.* O coeficiente angular da curva de calibração na parte **(b)** é 0,782 unidade por (μg/L) de Sn. Alimentos contendo pouco Sn deram um sinal médio de 5,1 unidades para sete repetições. Alimentos contaminados propositalmente com 30,0 μg de Sn/L produziram um sinal médio de 29,3 unidades, com um desvio-padrão de 2,4 unidades para sete repetições. Use as Equações 5-4 e 5-5 para calcular os limites de detecção e quantificação.

(e) Uma amostra de 2,0 g de alimento foi digerida e eventualmente diluída a 50,0 mL para análise. Expresse o limite de quantificação do item **(d)** em termos de mg de Sn por quilograma de alimento.

20-18. Dicloreto de titanoceno $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$ é uma droga anticancerígena em potencial que acredita-se ser transportada para as células cancerígenas pela proteína transferrina (Figura 19-14). ($\pi\text{-}C_5H_5$ é o grupo ciclopentadienil visto no ferroceno na Figura 17-5.) Para medir a capacidade de ligação do Ti(IV) com a transferrina a proteína for tratada com excesso de dicloreto de titanoceno. Depois de deixar o tempo necessário para que o Ti(IV) se ligasse à proteína, o excesso de moléculas pequenas foi removido por diálise (Demonstração 7-1). A proteína foi então digerida com NH_3 2 M e usada para preparar uma série de soluções com adições-padrão para a análise química. Todas as soluções foram feitas com o mesmo volume total. O titânio e o enxofre foram medidos em cada solução por espectrometria de emissão atômica usando plasma acoplado indutivamente. Os resultados obtidos são vistos na tabela a seguir. Cada molécula de transferrina contém 39 átomos de enxofre. Determine a razão molar entre Ti e transferrina na proteína.

Ti adicionado (mg/L)	Sinal	Ti adicionado (mg/L)	Sinal
0	0,86	0	0,0174
3,00	1,10	37,0	0,0221
6,00	1,34	74,0	0,0268
12,0	1,82	148,0	0,0362

Dados obtidos de A. Cardona e E. Meléndez, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *386*, 1689.

Como Você Faria Isso?

20-19. A determinação de Li em salmoura (água com muito sal) é usada pelos geoquímicos para ajudar a determinar a origem desse líquido em poços petrolíferos. A análise do Li por absorção e emissão atômica em chama está sujeita a interferências por espalhamento, ionização e sobreposição com a emissão espectral de outros elementos. Análises de absorção atômica, feitas em duplicata, em amostras provenientes de um sedimento marinho deram os resultados apresentados na tabela a seguir.

Amostra e tratamento	Li determinado (μg/L)	Método analítico	Tipo de chama
1. Nenhum	25,1	curva-padrão	ar/C_2H_2
2. Diluição a 1/10 com H_2O	64,8	curva-padrão	ar/C_2H_2
3. Diluição a 1/10 com H_2O	82,5	adição-padrão	ar/C_2H_2
4. Nenhum	77,3	curva-padrão	N_2O/C_2H_2
5. Diluição a 1/10 com H_2O	79,6	curva-padrão	N_2O/C_2H_2
6. Diluição a 1/10 com H_2O	80,4	adição-padrão	N_2O/C_2H_2

De B. Baraj, L. F. H. Niencheski, R. D. Trapaga, R. G. França, V. Cocoli, e D. Robinson, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, *364*, 678.

(a) Sugira um motivo para o aumento aparente da concentração de Li nas amostras de 1 a 3.

(b) Por que as amostras de 4 a 6 têm um resultado praticamente constante?

(c) Que valor que você indicaria como a concentração verdadeira de Li na amostra?

Notas e Referências

1. J. G. Weiner, B. C. Knights, M. B. Sandheinrich, J. D. Jeremiason, M. E. Brigham, D. R. Engstrom, L. G. Woodruff, W. F. Cannon, and S. J. Balogh, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 6261; D. M. Orihel, M. J. Paterson, C. C. Gilmour, R. A. Bodaly, P. J. Blanchfield, H. Hintelmann, R. C. Harris, and J. W. M. Rudd, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 5992.

2. L. Wittmers, Jr., A. Aufderheide, G. Rapp, and A. Alich, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 669.

Leitura Suplementar

L. H. J. Lajunen and P. Perämäki, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption* (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2004).

M. Cullen, *Atomic Spectroscopy in Elemental Analysis* (Oxford: Blackwell, 2003).

J. R. Dean and D. J. Ando, *Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy* (New York: Wiley, 2002).

J. A. C. Broekaert, *Analytical and Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas* (Weinheim: Wiley-VCH, 2002).

L. Ebdon, E. H. Evans, A. S. Fisher, and S. J. Hill, *An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry* (Chichester: Wiley, 1998).

D. J. Butcher and J. Sneddon, *A Practical Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry* (New York: Wiley, 1998).

R. Thomas, *Practical Guide to ICP-MS* (New York: Marcel Dekker, 2004).

H. E. Taylor, *Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry* (San Diego: Academic Press, 2001).

S. J. Hill, ed., *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Applications* (Sheffield, England: Sheffield Academic Press, 1999).

A. Montaser, ed., *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (New York: Wiley, 1998).

Katia e Dante

A corajosa Katia Krafft recolhe amostras de vapores de um vulcão. [Foto obtida por Maurice Krafft, de F. Press e R. Siever, *Understanding Earth* (New York: W. H. Freeman and Company, 1994), p. 107.] Katia e Maurice Krafft morreram na erupção do Monte Unzen, no Japão, em 1991.

O robô Dante estava equipado com um cromatógrafo a gás para analisar as emissões vulcânicas do Monte Erebus, na Antártica. [Philip R. Kyle, New Mexico Tech.]

Ao longo de bilhões de anos, os vulcões liberaram gases que criaram a atmosfera atual e condensaram formando os oceanos da Terra. Geralmente, 70-95% do gás vulcânico é H_2O, acompanhado de pequenos volumes de CO_2 e SO_2 e traços de N_2, H_2, CO, enxofre, Cl_2, HF, HCl e H_2SO_4. Para reduzir o perigo dos corajosos cientistas que se têm aventurado perto de um vulcão para recolher gases, um robô de oito pernas, chamado Dante, foi projetado para escalar 250 m na enorme cratera do Monte Erebus, na Antártica, em 1992, e analisar amostras de emissões vulcânicas com um cromatógrafo a gás e retornar a informação através de um cabo de fibra óptica. Dante também tinha uma microbalança de cristal de quartzo (início do Capítulo 2) para medir aerossóis, um termômetro de infravermelho e um espectrômetro de raios γ para medir K, Th e U no solo da cratera. Dante falhou quando sua fibra óptica quebrou depois de apenas 6 m de descida na cratera. Em 1994, um Dante II melhorado sondou com sucesso o vulcão do Monte Spurr, no Alasca.

CAPÍTULO 21

Princípios de Cromatografia e Espectrometria de Massa

Cromatografia é a ferramenta mais poderosa no arsenal de um químico analítico para separar e medir os componentes de uma mistura complexa. Com a detecção espectrométrica de massa, também podemos identificar os componentes. Este capítulo aborda os princípios da cromatografia e da espectrometria de massa, e os capítulos seguintes abordam métodos específicos de separação.

A cromatografia é muito usada para
Análise quantitativa: quanto de um componente está presente?
Análise qualitativa: qual é o componente?

21-1 O que É a Cromatografia?

A **cromatografia** é um processo de separação de substâncias químicas presentes em uma mistura em que os compostos são separados uns dos outros ao se passar a mistura através de uma coluna que retém alguns compostos por mais tempo do que outros. Na Figura 21-1 uma solução contendo os solutos A e B é colocada no topo de uma coluna previamente empacotada com partículas sólidas e preenchida com solvente. Quando a saída é aberta, A e B fluem para baixo e escoam através da coluna pelo solvente que é adicionado no topo da coluna. Se o soluto A é mais fortemente *adsorvido* pelas partículas sólidas do que o soluto B, então o soluto A fica menos tempo livre na solução. Logo, o soluto A se movimenta para baixo, através da coluna, mais lentamente do que o soluto B, e emerge no fundo da coluna após o soluto B.

Adsorção significa adesão à superfície das partículas sólidas. A Prancha 22 do encarte em cores ilustra a cromatografia em camada fina, que é uma forma de cromatografia de adsorção.

A **fase móvel** (o solvente que se move através da coluna), em cromatografia, pode ser um líquido ou um gás. A **fase estacionária** (a substância que fica fixa dentro da coluna) pode ser

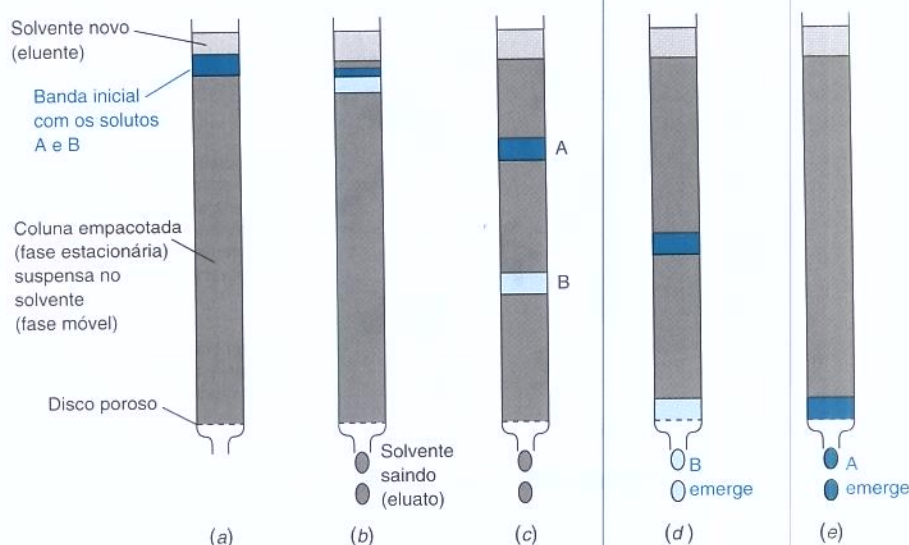



Figura 21-1 Separação por cromatografia. O soluto A tem uma afinidade maior pela fase estacionária do que o soluto B, de modo que A permanece mais tempo na coluna do que B. O termo *cromatografia* vem dos experimentos realizados em 1903, em Varsóvia, pelo botânico M. Tswett, que separou pigmentos de plantas com uma coluna contendo partículas de $CaCO_3$ sólidas (a fase estacionária) e passando através dela um hidrocarboneto como solvente (a fase móvel). A separação das bandas coloridas levou ao nome *cromatografia*, a partir das palavras gregas *cromatos* ("cor") e *graphein* ("escrever") – "escrita através da cor."

um sólido ou um líquido que está geralmente covalentemente ligado às partículas sólidas ou às paredes no interior de uma coluna capilar oca. A partição dos solutos entre as fases móvel e estacionária é responsável pela separação. Na **cromatografia a gás** a fase móvel é um gás, e na **cromatografia líquida** a fase móvel é um líquido.

O fluido que entra na coluna é chamado de **eluente**. O fluido que emerge ao final da coluna é chamado de **eluato**. O processo de passagem de um líquido ou de um gás por uma coluna cromatográfica é chamado de **eluição**.

A cromatografia pode ser classificada com base no tipo de interação entre o soluto e a fase estacionária, como é mostrado na Figura 21-2.

Cromatografia de adsorção. Utiliza uma fase estacionária sólida e uma fase móvel líquida ou gasosa. O soluto é adsorvido na superfície das partículas sólidas.

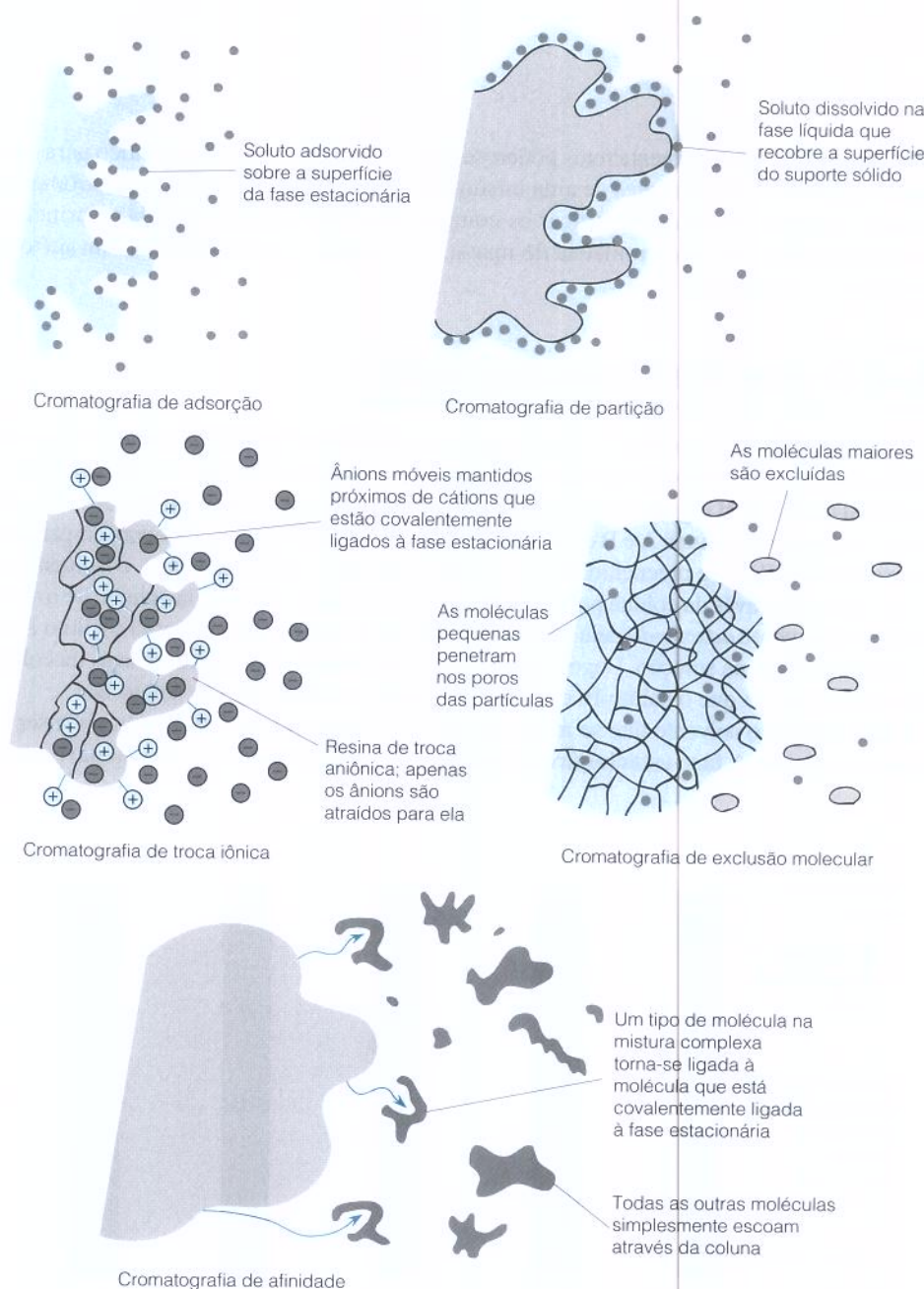



Figura 21-2 Tipos de cromatografia.

Cromatografia de partição. Envolve uma fase estacionária líquida delgada ligada a superfície de um suporte sólido. O soluto encontra-se em equilíbrio entre a fase estacionária líquida e a fase móvel.

Cromatografia de troca iônica. Utiliza grupos iônicos, tais como $—SO_3^-$ ou $—N(CH_3)O_3^+$ ligados covalentemente à fase sólida estacionária, que costuma ser uma *resina*. Os íons do soluto são atraídos para a fase estacionária por forças eletrostáticas. A fase móvel é um líquido.

Cromatografia de exclusão molecular (também chamada de *cromatografia de exclusão de tamanho*, *cromatografia de filtração em gel* ou *cromatografia de permeação em gel*). Essa técnica separa as moléculas pelo tamanho, com as moléculas maiores passando mais rapidamente através da coluna. Não há interações atrativas entre a fase estacionária e o soluto. A fase estacionária tem poros suficientemente pequenos para excluir moléculas grandes, mas não as menores. O fluxo de moléculas grandes passa sem entrar pelos poros do gel. As moléculas pequenas levam mais tempo para passar através da coluna, pois elas penetram nos poros e, portanto, têm que fluir através de um volume maior antes de saírem da coluna.

Cromatografia de afinidade. O tipo mais seletivo de cromatografia se baseia nas interações específicas entre um tipo de molécula do soluto e uma segunda molécula que se encontra covalentemente ligada (imobilizada) à fase estacionária. Por exemplo, a molécula imobilizada pode ser um anticorpo para uma determinada proteína. Quando uma mistura contendo milhares de proteínas passa através da coluna somente uma proteína é capaz de reagir com o anticorpo que está ligado à coluna. Depois que as outras proteínas foram eliminadas da coluna, a proteína de interesse é removida por meio de uma mudança no valor do pH ou da força iônica.

Pelo seu trabalho pioneiro na cromatografia de partição líquido-líquido, em 1941, A. J. P. Martin e R. L. M. Synge receberam o Prêmio Nobel em 1952.

As primeiras resinas trocadoras de íons foram desenvolvidas em 1935 por B. A. Adams e E. L. Holmes. As *resinas* são sólidos orgânicos amorfos (não cristalinos) relativamente duros. Os *géis* são relativamente moles.

Na exclusão molecular, moléculas grandes passam através da coluna *mais rápido* do que moléculas pequenas.

Pergunte a Você Mesmo

21-A. Associe os termos (1-5) às suas definições (A-E):
1. Cromatografia de adsorção
2. Cromatografia de partição
3. Cromatografia de troca iônica
4. Cromatografia de exclusão molecular
5. Cromatografia de afinidade

A. Íons da fase móvel atraídos pelos íons da fase estacionária.
B. Soluto atraído para grupos específicos ligados à fase estacionária.
C. Soluto se encontra em equilíbrio entre a fase móvel e superfície da fase estacionária.
D. Soluto se encontra em equilíbrio entre a fase móvel e um filme líquido estacionário.
E. Soluto penetra nos vazios da fase estacionária. O maior soluto é o primeiro a sair.

21-2 Como Descrevemos um Cromatograma

Detectores discutidos no Capítulo 22 respondem aos solutos quando eles saem da coluna cromatográfica. Um **cromatograma** mostra a resposta do detector como uma função do tempo (ou do volume de eluição) em uma separação cromatográfica (Figura 21-3). Cada pico corresponde a uma substância diferente eluída da coluna. O **tempo de retenção**, t_r, é o tempo necessário a partir da injeção para que um determinado soluto alcance o detector.

Pratos Teóricos

Um pico cromatográfico ideal tem uma forma gaussiana, semelhante àquela da Figura 21-3. Se a altura do pico é h, a largura a meia altura, $w_{1/2}$, é medida em $\frac{1}{2}h$. Para um pico gaussiano $w_{1/2}$ é igual a $2{,}35\sigma$, onde σ é o desvio-padrão do pico. A largura do pico na linha-base, como mostrado na Figura 21-3, é 4σ.

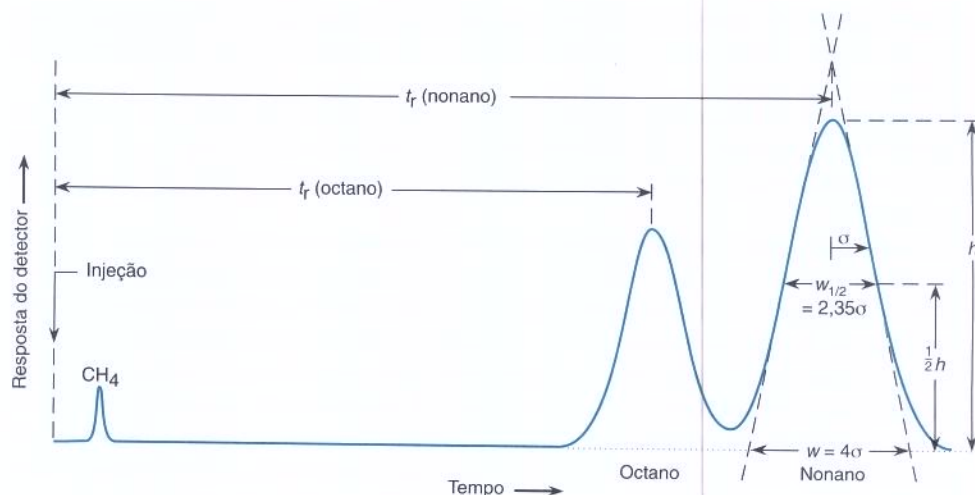



Figura 21-3 Cromatograma gasoso esquemático mostrando a medida do tempo de retenção (t_r) e da largura que corresponde a meia altura ($w_{1/2}$). A largura na base (w) é encontrada traçando-se as tangentes às partes mais íngremes da curva gaussiana e extrapolando-se até a linha-base. O desvio-padrão da curva gaussiana é σ. Na cromatografia a gás um volume pequeno de CH_4 injetado com a amostra de 0,1 a 2 μL é geralmente o primeiro componente a ser eluído.

Antigamente a destilação era o meio mais poderoso para a separação de compostos voláteis. Uma coluna de destilação era dividida em seções (*pratos*) em que existia equilíbrio entre o líquido e o vapor. Quanto mais pratos em uma coluna, mais etapas de equilíbrio e melhor a separação entre compostos com pontos de ebulição diferentes.

Embora se fale de "pratos teóricos" discretos, a cromatografia é um processo contínuo. Pratos teóricos são um modo imaginário de se visualizar o processo.

A nomenclatura da destilação foi transportada para a cromatografia. Falamos de uma coluna cromatográfica como se ela fosse dividida em seções discretas (denominadas pratos **teóricos**), nas quais um determinado soluto está em equilíbrio entre as fases móvel e estacionária. A retenção de um composto em uma coluna pode ser descrita pelo número de etapas de equilíbrio entre a injeção e a eluição. Quanto mais etapas de equilíbrio (mais pratos teóricos), mais estreita a banda quando um composto emerge.

Para qualquer pico na Figura 21-3 o número de pratos teóricos é calculado medindo-se o tempo de retenção e a largura à meia altura:

A degradação de uma coluna é verificada injetando-se periodicamente um padrão e procurando a assimetria do pico e a variação do número de pratos.

Número de pratos na coluna:

$$N = \frac{5{,}55\, t_r^2}{w_{1/2}^2} \qquad (21\text{-}1)$$

A retenção e a largura podem ser medidas em unidades de tempo ou volume (tal como mililitros de eluato). Tanto o t_r como $w_{1/2}$ têm que ser expressos nas mesmas unidades na Equação 21-1.

Se a coluna é dividida em N pratos teóricos (somente em nossa imaginação), então a **altura do prato**, H, é o comprimento de um prato. H é o comprimento da coluna (L) dividida pelo número de pratos teóricos:

Altura do prato:

$$H = L/N \qquad (21\text{-}2)$$

Altura menor do prato ⇒ picos mais estreitos ⇒ melhores separações

Quanto menor a altura do prato, mais estreitos os picos. A capacidade de uma coluna de separar os componentes de uma mistura aumenta com a diminuição da altura do prato. Uma coluna eficiente tem mais pratos teóricos do que uma coluna ineficiente. Solutos diferentes, passando através da mesma coluna, comportam-se como se a coluna tivesse alturas de pratos diferentes, pois compostos diferentes alcançam o equilíbrio entre as fases móvel e estacionária com velocidades diferentes. As alturas dos pratos se situam na faixa de ~100 a 1000

μm na cromatografia a gás, ~10 μm na cromatografia líquida de alto desempenho e <1 μm na eletroforese capilar.

Exemplo **Determinação do Número de Pratos e da Altura do Prato**

Um soluto, com um tempo de retenção de 400,0 s, tem uma largura a meia altura de 8,0 s em uma coluna de 12,2 m de comprimento. Determine o número de pratos e a altura do prato.

SOLUÇÃO

$$\text{número de pratos} = N = \frac{5{,}55\, t_r^2}{w_{1/2}^2} = \frac{5{,}55 \cdot 400{,}0^2}{8{,}0^2} = 1{,}39 \times 10^4$$

$$\text{altura do prato} = H = \frac{L}{N} = \frac{12{,}2 \text{ m}}{1{,}39 \times 10^4} = 0{,}88 \text{ mm}$$

Teste a Você Mesmo Se o número de pratos é constante e igual a $1{,}39 \times 10^4$, qual é a largura de um pico que corresponde a um composto eluído em 600 s? (**Resposta:** 12,0 s)

Resolução

A **resolução** de picos vizinhos é a separação entre os picos (Δt_r) dividida pela largura média de pico ($w_{méd}$) medida na base, como na Figura 21-3:

Resolução:

$$\text{resolução} = \frac{\Delta t_r}{w_{méd}} = \frac{0{,}589\Delta t_r}{w_{1/2méd}} \quad (21\text{-}3)$$

Na segunda igualdade $w_{1/2}$ é a largura média a meia altura, que é usada com mais frequência do que $w_{méd}$ porque é mais fácil de medir. Quanto melhor a resolução, mais completa a separação entre picos vizinhos. A Figura 21-4 mostra picos com uma resolução de 0,50 e 1,00. Para a análise quantitativa é desejável uma resolução ≥ 2 para uma sobreposição desprezível. Se duplicarmos o comprimento de uma coluna ideal de cromatografia, melhoramos a resolução de $\sqrt{2}$.

resolução $\propto \sqrt{\text{comprimento da coluna}}$
(O símbolo $\propto$ significa "é proporcional a.")

Análise Qualitativa e Quantitativa

Para a análise qualitativa o modo mais simples de identificar um pico cromatográfico é comparar seu tempo de retenção com o de uma amostra do composto suspeito. O modo mais seguro para fazer isso é através de uma **contaminação intencional (fortificação)**, também chamada de *cocromatografia*, em que a amostra do composto suspeito é adicionada à amostra desconhecida. Se o composto adicionado é idêntico ao componente da amostra desconhecida o tamanho relativo do respectivo pico aumentará. Dois compostos diferentes poderão ter o

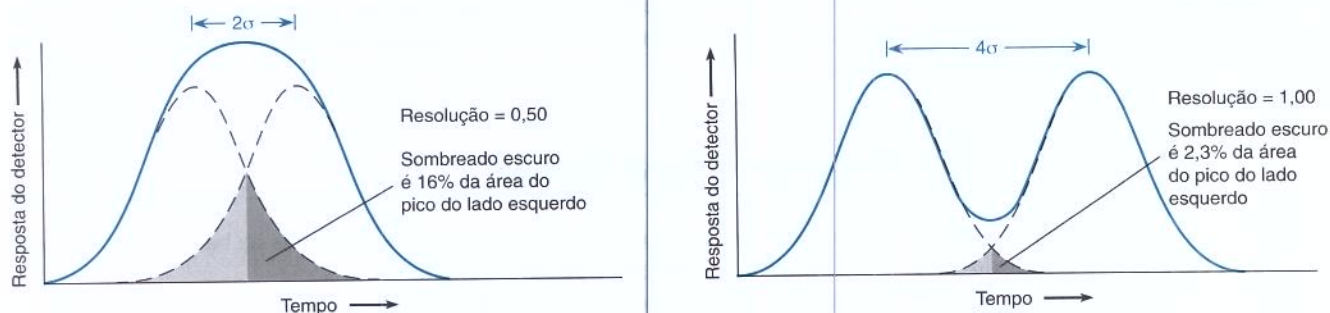



Figura 21-4 Resolução de picos gaussianos de área e amplitude iguais. Linhas tracejadas mostram os picos individuais; linhas sólidas são a soma de dois picos. A área de sobreposição está sombreada.

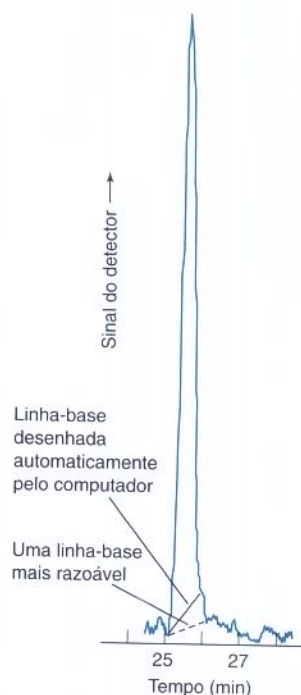



Figura 21-5 Linhas-bases para integrar a área de um pico cromatográfico. Algoritmos para computador não produzem necessariamente a mesma linha-base que um ser humano escolheria.

Cromatografia analítica: análise em pequena escala
Cromatografia preparativa: análise em grande escala

mesmo tempo de retenção em uma determinada coluna. Entretanto, é menos provável que eles tenham o mesmo tempo de retenção em fases estacionárias diferentes.

Para a análise qualitativa cada pico cromatográfico pode ser direcionado para um espectrômetro de massa ou um espectrofotômetro para se obter um espectro quando a substância é eluída da coluna. O composto pode ser identificado comparando-se seu espectro com uma biblioteca de espectros existente em um computador.

Para a *análise quantitativa*, a área de um pico cromatográfico é proporcional à quantidade de analito. Padrões internacionais (Seção 5-4) são frequentemente usados em cromatografia, porque o volume injetado e as condições cromatográficas exatas variam um pouco de corrida para corrida. Entretanto, os efeitos das condições variáveis são geralmente os mesmos para o padrão interno e o analito. Comparando a área do pico do analito com a do padrão interno obtemos uma boa medida da concentração do analito.

Cromatógrafos controlados por computador determinarão automaticamente as áreas dos picos. Entretanto, a Figura 21-5 ilustra o fato de que computadores e seres humanos podem não escolher a mesma linha-base para a medida da área. Inspecione a linha-base proposta pelo computador para ver se ela é razoável, e modifique-a quando você discordar.

Aumento de Escala na Separação

A cromatografia *analítica* é conduzida em uma pequena escala para separar, identificar e medir os componentes de uma mistura. A cromatografia *preparativa* é realizada em grande escala para isolar uma quantidade significativa de um ou mais componentes de uma mistura. A cromatografia analítica geralmente usa uma longa coluna estreita para obter uma boa resolução. A cromatografia preparativa normalmente utiliza uma curta coluna larga que permite o uso de quantidades maiores de material, mas que dá uma resolução inferior. (Colunas compridas e largas podem ser proibitivamente caras para comprar ou operar.)

Se foi desenvolvido um procedimento cromatográfico para separar 2 mg de uma mistura em uma coluna com um diâmetro de 1,0 cm, qual é o tamanho da coluna que deve ser usada para separar 20 mg da mistura? A maneira mais fácil de aumentarmos a escala é manter o mesmo comprimento da coluna e aumentar a área transversal para manter constante a razão entre a massa de amostra e o volume da coluna. A área transversal é proporcional ao quadrado do raio da coluna (r), de modo que

Equação de proporcionalidade:

$$\frac{\text{massa grande (g)}}{\text{massa pequena (g)}} = \left(\frac{\text{raio da coluna grande}}{\text{raio da coluna pequena}}\right)^2 \qquad (21\text{-}4)$$

$$\frac{20\text{ mg}}{2\text{ mg}} = \left(\frac{\text{raio da coluna grande}}{0{,}50\text{ cm}}\right)^2$$

$$\text{raio da coluna grande} = 1{,}58\text{ cm}$$

Regras para o aumento de escala sem perda de resolução:
- a área da seção transversal da coluna é $\propto$ à massa do analito
- Manter o comprimento da coluna constante
- A vazão volumétrica é $\propto$ à área da seção transversal da coluna
- O volume da amostra é $\propto$ à massa do analito

Uma coluna com um diâmetro próximo a 3 cm seria apropriada.

Para reproduzir as condições de uma coluna menor numa coluna maior a *vazão volumétrica* (mL/min) deve ser aumentada em proporção à área da seção reta da coluna. Se a área da coluna grande é 10 vezes maior do que a da coluna menor, a vazão volumétrica também deve ser 10 vezes maior. Se o volume da amostra menor é V, o volume da amostra grande pode ser $10V$.

Pergunte a Você Mesmo

21-B. **(a)** Use uma régua para medir tempos de retenção e larguras na base (w) do octano e do nonano na Figura 21-3, arredondando para 0,1 mm.
(b) Calcule o número de pratos teóricos para o octano e o nonano.
(c) Se a coluna tem 1,00 m de comprimento, determine a altura do prato para o octano e o nonano.
(d) Use suas medidas de (a) para calcular a resolução entre octano e nonano.

(e) Admita que o tamanho da amostra para a Figura 21-3 foi de 3,0 mg, as dimensões da coluna foram 4,0 mm de diâmetro × 1,00 m de comprimento e a vazão foi 7,0 mL/min. Qual o tamanho da coluna e qual a vazão que devem ser usados para obter a mesma qualidade de separação de uma amostra com 27,0 mg?

21-3 Por que as Bandas Alargam?

Se um soluto é aplicado a uma coluna de uma maneira ideal como uma banda infinitesimalmente fina, a banda alargará quando ele se mover através da coluna cromatográfica (Figura 21-6). O alargamento ocorre devido à difusão, ao lento equilíbrio entre as fases móvel e estacionária e aos caminhos irregulares do fluxo na coluna.

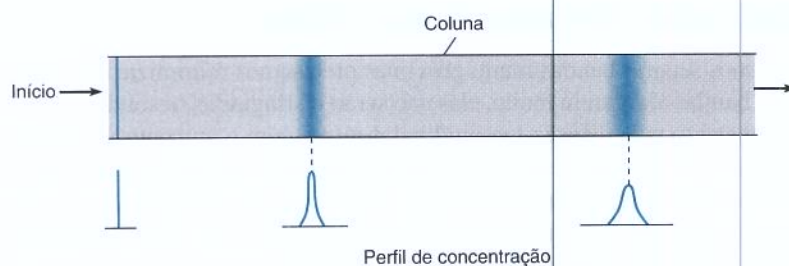



Figura 21-6 Alargamento de uma banda de soluto, inicialmente estreita, à medida que ele se move através de uma coluna cromatográfica.

Difusão das Bandas

Uma banda do soluto, infinitamente estreita, que é estacionária dentro da coluna, lentamente vai se alargar porque as moléculas do soluto se difundem para as extremidades da banda a partir do centro da banda. Esse processo inevitável, denominado *difusão longitudinal*, começa no momento em que o soluto é injetado na coluna. Na cromatografia, quanto mais a banda se deslocou, mais tempo ela teve para se difundir e mais larga ela se torna (Figura 21-7).

Quanto mais rápida a vazão, menor é o tempo de permanência na coluna e menos tempo existe para a difusão ocorrer. Quanto mais rápido o fluxo, mais estreitos os picos. O alargamento devido à difusão longitudinal é inversamente proporcional à vazão:

Rigorosamente falando, a vazão na Equação 21-5 até a Equação 21-7 é a vazão *linear* (cm/min), ou seja, é a velocidade com que o solvente passa pela fase estacionária. Para um dado diâmetro de coluna, a vazão *volumétrica* (mL/min) é proporcional à vazão linear.

Alargamento pela difusão longitudinal: $$\text{alargamento} \propto \frac{1}{u} \qquad (21\text{-}5)$$

onde u é a vazão, geralmente medida em mililitros por minuto.

Região do soluto após um curto tempo na coluna

Difusão longitudinal

Região do soluto após um longo tempo na coluna

Direção do deslocamento

Figura 21-7 Na difusão longitudinal o soluto continuamente se difunde a partir da zona concentrada no centro de sua banda. Quanto maior a vazão, menor é o tempo dentro da coluna e menor é a difusão longitudinal.

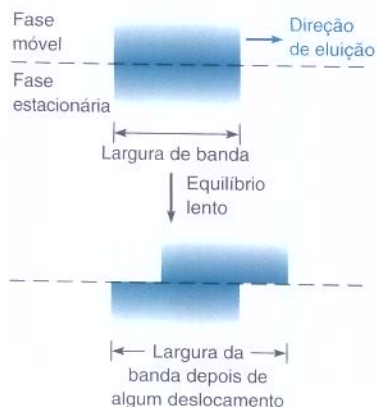



Figura 21-8 O soluto necessita de um tempo finito para alcançar o equilíbrio entre as fases móvel e estacionária. Se o equilíbrio é lento, o soluto na fase estacionária tende a ficar para trás do soluto na fase móvel, provocando o alargamento da banda. Quanto maior a vazão, menor é a zona de alargamento através desse mecanismo.

É Necessário Tempo para o Soluto Alcançar o Equilíbrio entre as Fases

Imagine um soluto que está distribuído entre as fases móvel e estacionária em algum instante do tempo, em algum lugar na coluna com vazão nula. Agora coloque o soluto em movimento. Se o soluto não consegue ser suficientemente rápido para alcançar o equilíbrio entre as fases, então o soluto na fase estacionária tende a ficar para trás do soluto na fase móvel (Figura 21-8). Esse alargamento, devido à velocidade finita de transferência de massa entre as fases, torna-se pior quando a vazão aumenta:

Alargamento devido à velocidade finita de transferência de massa:

$$\text{alargamento} \propto u \qquad (21\text{-}6)$$

Uma Separação Tem uma Vazão Ótima

Quando tentamos separar bandas muito próximas precisamos minimizar o alargamento das bandas. Se as bandas alargarem muito, elas não serão distinguidas (resolvidas) uma da outra. Como o alargamento pela difusão longitudinal diminui com o aumento da vazão (Equação 21-5), enquanto o alargamento pela velocidade finita da transferência de massa aumenta com o aumento da vazão (Equação 21-6), há uma vazão intermediária que corresponde a um alargamento mínimo e a uma resolução ótima (Figura 21-9). Parte da ciência e arte da cromatografia é encontrar condições tais que a vazão e a composição do solvente permitam obter uma separação adequada entre os componentes da mistura.

A velocidade de transferência de massa entre as fases aumenta com a temperatura. A elevação da temperatura da coluna pode melhorar a resolução ou permitir separações mais rápidas sem perda de resolução.

Algum Alargamento de Banda É Independente da Vazão

Alguns mecanismos de alargamento de banda são independentes da vazão. A Figura 21-10 mostra um mecanismo que é chamado de *caminhos múltiplos* e ocorre em qualquer coluna empacotada com partículas sólidas. Como alguns caminhos de fluxo aleatórios são mais compridos que outros, as moléculas que entram ao mesmo tempo na coluna à esquerda são eluídas em tempos diferentes à direita.

Equação da Altura do Prato

A **equação de van Deemter** para a altura do prato (H) como uma função da vazão (u) é o resultado líquido dos três mecanismos de alargamento de banda que acabamos de estudar:

Equação de van Deemter para a altura do prato:

$$H \approx A + \frac{B}{u} + Cu \qquad (21\text{-}7)$$

Caminhos múltiplos (A) — Difusão longitudinal (B/u) — Tempo de equilíbrio (Cu)

Figura 21-9 A resolução ótima (altura mínima do prato) ocorre em uma vazão intermediária. As curvas mostram a altura do prato medida na cromatografia a gás do n-$C_{17}H_{36}$, a 175°C, usando como fase móvel N_2, He e H_2. [De R. R. Freeman, ed., *High Resolution Gas Cromatography* (Palo Alto, CA: Hewlett Packard Co., 1981).]

onde A, B e C são constantes determinadas pela coluna, fase estacionária, fase móvel e temperatura. Cada uma das curvas da Figura 21-9 é descrita pela Equação 21-7 com valores diferentes de A, B e C.

A Equação 21-7 descreve o alargamento de uma banda de soluto quando ele passa através da coluna cromatográfica. Se a banda tem alguma largura finita quando é introduzida na coluna, a banda eluída emergindo na outra extremidade será mais larga do que o predito pela equação de van Deemter. Bandas podem alargar fora da coluna se existe muita tubulação para o soluto fluir ou se o detector tem um volume muito grande. Os melhores resultados são obtidos se o comprimento e o diâmetro de toda a tubulação fora da coluna são mantidos em um valor mínimo. Também não deve haver espaços vazios dentro da coluna onde a mistura possa ocorrer.

Figura 21-10 Alargamento de banda proveniente da existência de caminhos múltiplos para o fluxo da solução. Quanto menores forem as partículas da fase estacionária, menos sério é esse tipo de problema. Esse processo não ocorre em uma coluna capilar. [De H. M. McNair e E. J. Bonelli, *Basic Gas Chromatography* (Palo Alto, CA: Varian Instrument Division, 1968).]

Colunas Capilares

Ao contrário de uma **coluna empacotada** que é preenchida com partículas sólidas recobertas com a fase estacionária, uma **coluna capilar** é um capilar vazio cuja parede interna é recoberta com uma camada delgada da fase estacionária (Figura 21-11). Em uma coluna capilar não há alargamento devido a múltiplos caminhos porque não existem partículas da fase estacionária no percurso do fluxo. Portanto, um dado comprimento de uma coluna capilar geralmente fornece uma resolução melhor do que o mesmo comprimento de uma coluna empacotada. Dizemos que a coluna capilar tem mais pratos teóricos (ou uma altura do prato menor) do que a coluna empacotada.

Uma coluna de cromatografia a gás empacotada tem uma resistência maior ao fluxo de gás do que uma coluna capilar. Portanto, uma coluna capilar pode ter um comprimento muito maior do que uma coluna empacotada para uma mesma pressão de operação. Devido à sua resistência ao fluxo de gás, uma coluna empacotada de cromatografia a gás tem normalmente apenas 2 a 3 m de comprimento, enquanto uma coluna capilar pode ter 100 m de comprimento. Quanto maior o comprimento e menor a altura do prato da coluna capilar, melhor será a resolução desta coluna em relação a uma coluna empacotada.

Colunas capilares fornecem melhores separações do que colunas empacotadas porque

- Não existe alargamento de banda devido a múltiplos caminhos (A = 0 na equação de van Deemter)
- A coluna capilar pode ser muito mais comprida

Não podemos trabalhar com tanto soluto em uma coluna capilar como em uma coluna empacotada porque há menos fase estacionária na coluna capilar. Portanto, colunas capilares são úteis para separações analíticas, mas não para separações preparativas.

Algumas Vezes as Bandas Têm Formas Engraçadas

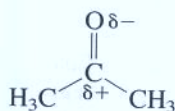
Quando uma coluna é sobrecarregada devido a muito soluto em uma banda, a banda emerge da coluna aumentando gradualmente na parte da frente do pico e terminando repentinamente na parte de trás (Figura 21-12*a*). A razão para esse comportamento é que um composto é mais solúvel nele próprio. Quando a concentração aumenta de 0 na frente da banda até algum valor alto dentro da banda, pode ocorrer *sobrecarregamento*. Quando sobrecarregado o soluto é tão solúvel na região concentrada da banda que fica pouco soluto disponível para definir a parte de trás da região concentrada.

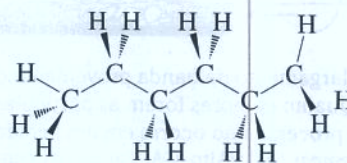
Figura 21-11 (*a*) Dimensões normais de uma coluna capilar para cromatografia a gás. (*b*) Uma coluna de sílica fundida com um comprimento de 15-100 m é enrolada em uma pequena bobina para se ajustar dentro do cromatógrafo.

Boxe 21-1 Polaridade

Compostos polares têm regiões positivas e negativas que atraem moléculas vizinhas através de forças eletrostáticas.

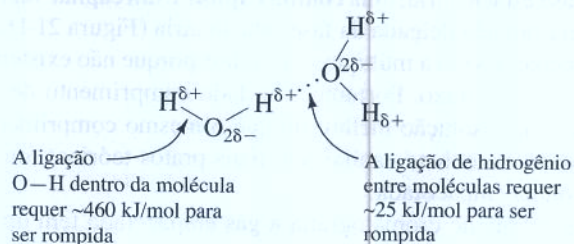
Moléculas polares se atraem entre si através de forças eletrostáticas. Positivo atrai negativo.

A polaridade surge porque átomos diferentes têm eletronegatividades diferentes – capacidades diferentes em atrair elétrons de ligações químicas. Por exemplo, o oxigênio é mais eletronegativo do que o carbono. Na acetona, o oxigênio atrai elétrons da ligação dupla C=O e adquire uma carga negativa parcial, representada por δ–. Esse deslocamento deixa uma carga positiva parcial (δ+) no carbono vizinho.

Acetona

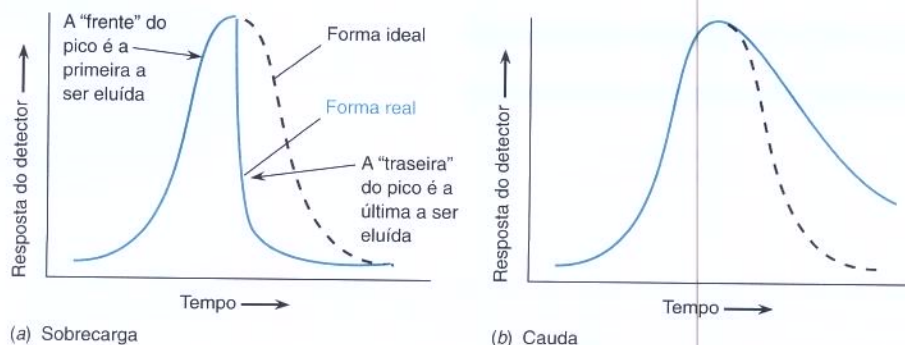
Ao contrário da acetona, o hexano é considerado um **composto apolar** porque há pouca separação de carga dentro da molécula de hexano.

Hexano

A água é uma molécula muito polar, que forma ligações de hidrogênio entre o átomo de oxigênio eletronegativo em uma molécula e o átomo de hidrogênio eletropositivo de outra molécula:

A ligação O–H dentro da molécula requer ~460 kJ/mol para ser rompida

A ligação de hidrogênio entre moléculas requer ~25 kJ/mol para ser rompida

Compostos iônicos normalmente se dissolvem em água. Em geral, compostos orgânicos polares tendem a ser mais solúveis em solventes polares e menos solúveis em solventes apolares. Compostos apolares tendem a ser mais solúveis em solventes apolares. "Semelhante dissolve semelhante."

Compostos polares e fracamente polares comuns	Compostos polares comuns	
octano (C_8H_{18})	CH_3OH	metanol
benzeno	CH_3CH_2OH	etanol
tolueno	$CHCl_3$	clorofórmio
tetracloreto de carbono	CH_3COOH	ácido acético
dietil éter ($C_4H_{10}O$)	$CH_3C\equiv N$	acetonitrila

Figura 21-12 (*a*) O sobrecarregamento é responsável por uma banda cromatográfica com uma frente comum e um término abrupto na parte de trás. (*b*) Aparecimento de cauda; nesse caso, o pico apresenta uma frente normal e a parte de trás alongada.

A presença de *cauda* é caracterizada por uma forma de pico assimétrica em que a parte traseira da banda é alongada (Figura 21-12*b*). Este pico ocorre quando existem sítios fortemente polares e muito adsorvedores (como grupos —OH expostos) na fase estacionária que retêm o soluto mais fortemente do que outros sítios. Para reduzir a formação de cauda usamos um tratamento químico chamado *silanização* para converter grupos —OH polares em grupos $—OSi(CH_3)_3$ apolares. O aumento de formação de cauda durante a vida de uma coluna é um sinal de que a coluna necessita ser substituída.

O Boxe 21-1 discute *polaridade*.

Pergunte a Você Mesmo

21-C. **(a)** Por que a difusão longitudinal é um problema mais sério na cromatografia a gás do que na cromatografia líquida? (Pense – a resposta não está no livro.)
(b) **(i)** Na Figura 21-9, qual é a vazão ótima para a melhor separação de solutos com o He sendo a fase móvel? **(ii)** Por que a altura do prato aumenta em alta vazão? **(iii)** Por que a altura do prato aumenta em baixa vazão?
(c) Por que uma coluna capilar de cromatografia a gás tem melhor resolução do que uma coluna empacotada de mesmo comprimento?
(d) Por que é desejável usar uma coluna capilar muito comprida? Qual a diferença entre as colunas empacotada e capilar que permite que colunas capilares muito mais compridas sejam usadas?

21-4 Espectrometria de Massa

A **espectrometria de massas** mede as massas e abundâncias de íons em fase gás. Um espectrômetro de massa é o mais poderoso detector existente para a cromatografia, pois o espectrômetro é sensível a baixas concentrações de analitos, fornece tanto informação qualitativa como quantitativa e pode distinguir substâncias diferentes com o mesmo tempo de retenção.

Antes da separação no espectrômetro de massa as moléculas têm que ser convertidas em íons. Esses íons são então separados de acordo com suas razões massa-carga, m/z. Para um íon com uma carga de $z = \pm 1$, tal como $^{37}Cl^-$, m/z é numericamente igual a m, que é próximo de 37. Para a proteína citocromo *c* com 16 prótons em excesso, $m = 12\ 230$, $z = +16$ e $m/z = 12230/16 = 764{,}4$.

Francis W. Aston (1877-1945) construiu em 1919 um "espectrógrafo de massa" que era capaz de separar íons e registrá-los em uma placa fotográfica. Uma das primeiras descobertas feitas por Aston foi a de que o elemento neônio consistia em dois isótopos (^{20}Ne e ^{22}Ne). Depois disso ele descobriu 212 dos 281 isótopos que têm ocorrência natural, e recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1922.

Unidades de massa atômica são chamadas de *daltons*, Da. A massa do $^{37}Cl^-$ é igual a 36,966 Da.

Um Espectrômetro de Massa

A Figura 21-13 mostra um **espectrômetro de massa quadrupolar de transmissão,** que é o separador de massas mais comum atualmente em uso. Ele é conectado a uma coluna de cromatografia a gás à esquerda da Figura 21-13 para registrar o espectro de cada componente quando ele é eluído. Os compostos que saem da coluna passam através de um conector aquecido para dentro da câmara de ionização, onde eles são convertidos em íons e acelerados por um potencial de 15 V antes de entrar no separador de massa quadrupolar.

O separador de massa consiste em quatro hastes metálicas paralelas nas quais se aplica uma diferença de potencial constante e um potencial elétrico alternado de radiofrequência. O campo elétrico deflete os íons em trajetórias complexas quando eles migram da câmara de ionização na direção do detector, permitindo que somente íons com um determinado valor da razão massa-carga alcancem o detector. Os outros íons (não ressonantes) colidem com as hastes e são perdidos antes que alcancem o detector. O espectrômetro de massa é evacuado a 10^{-9} bar para minimizar as colisões dos íons com o gás residual quando eles passam através do quadrupolo. Íons com massas diferentes são selecionados para alcançar o detector através da variação do potencial aplicado as hastes. Quadrupolos de transmissão podem registrar de dois a oito espectros completos por segundo, cobrindo uma faixa de 4000 unidades de m/z. Eles podem resolver picos separados por $m/z = 0{,}3$.

O detector de íons por *multiplicação de elétrons* à direita da Figura 21-13 é semelhante à fotomultiplicadora (tubo fotomultiplicador) na Figura 19-9. Íons atingem um catodo liberando elétrons que são, então, acelerados para um dinodo mais positivo. Elétrons liberados do primeiro

Figura 21-13 Espectrômetro de massa quadrupolar de transmissão.

dinodo são acelerados para um segundo dinodo, onde mais elétrons são liberados. Aproximadamente de 10^5 a 10^6 elétrons alcançam o anodo para cada íon que atinge o catodo.

Ionização

Embora nesta seção tenham sido dados exemplos de espectrometria de massa de cátions, ânions também podem ser produzidos e separados por espectrometria de massa.

Dois métodos comuns de converter moléculas em íons são *ionização por elétrons* e *ionização química*. As moléculas que entram na câmara de ionização na Figura 21-13 são convertidas em íons através da **ionização por elétrons**. Os elétrons emitidos por um filamento aquecido (semelhante ao de uma lâmpada incandescente) são acelerados por meio de um potencial de 70 V, antes de interagirem com as moléculas que entram na câmara. Algumas moléculas (M) do analito (~0,01%) absorvem suficiente energia (9-15 elétron-volts, eV) para ionizar:

$$\underset{}{M} + \underset{70\text{ eV}}{e^-} \longrightarrow \underset{\text{Íon molecular}}{M^+} + \underset{\sim 55\text{ eV}}{e^-} + \underset{0,1\text{ eV}}{e^-}$$

Você pode encontrar espectros de massa de ionização por elétrons de muitos compostos em HTTP://webbook.nist.gov/chemistry.

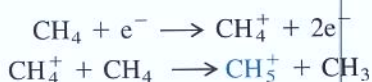
O cátion resultante, M^+, é chamado de **íon molecular**. Após a ionização, M^+ normalmente possui energia residual interna suficiente (~1 eV) para que se fragmente.

Pode haver tão pouco M^+ que seu correspondente pico é pequeno ou inexistente no espectro de massa. O espectro de massa de ionização por elétrons, no lado esquerdo da Figura 21-14, não apresenta um pico de M^+, que seria em $m/z = 226$. Em vez disso, fragmentos aparecem em m/z igual a 197, 156, 141, 112, 98, 69 e 55. Esses picos fornecem indicações a respeito da estrutura da molécula. Uma busca feita por computador normalmente é usada para associar o espectro de uma amostra desconhecida a espectros semelhantes existentes em um banco de dados.

O pico mais intenso em um espectro de massas é chamado de **pico base**. As intensidades dos demais picos são expressas como uma porcentagem da intensidade do pico base. No espectro de ionização por elétrons na Figura 21-14, o pico base corresponde a um valor de m/z igual a 141.

A **ionização química** geralmente produz menos fragmentação que a ionização um *gás reativo*, como, por exemplo, metano em uma pressão de ~1 mbar. Elétrons com energia suficiente (100–200 eV), convertem o CH4 em uma variedade de produtos:

Figura 21-14 Espectros de massas do sedativo pentobarbital usando ionização por elétrons (*à esquerda*) e ionização química (*à direita*). O íon molecular (m/z = 226) não é evidente com ionização por elétrons. O íon dominante no espectro por ionização química é o MH^+. O pico em m/z = 255 no espectro por ionização química é devido ao $M(C_2H_5)^+$. O $C_2H_5^+$ pode ser formado por ionização química através das reações (1) $CH_4^+ \rightarrow CH_3^+ + H$ e (2) $CH_3^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_5^+ + H_2$. [Cortesia da Varian Associates, Sunnyvale, CA.]

$$CH_4 + e^- \longrightarrow CH_4^+ + 2e^-$$
$$CH_4^+ + CH_4 \longrightarrow CH_5^+ + CH_3$$

O CH_5^+ (Figura 21-5) é um forte doador de próton que reage com o analito para dar a *molécula protonada*, MH^+, que normalmente é o íon mais abundante.

$$CH_5^+ + M \longrightarrow CH_4 + MH^+$$

No espectro de massa por ionização química na Figura 21-14, o MH^+ em m/z = 227 é um pico forte e existem menos fragmentos do que no espectro de ionização por elétrons.

Cromatogramas de Todos os Íons e de Íons Selecionados

Uma das maneiras de usar o espectrômetro de massas como um detector para a cromatografia é registrar a corrente total a partir de todos os íons produzidos pelo eluato. O Boxe 21-2 mostra um **cromatograma reconstituído a partir de todos os íons** dos vapores provenientes de um tipo de bala de chupar. Esse cromatograma é "reconstruído" por um computador a partir dos espectros de massas individuais que foram obtidos durante a corrida cromatográfica. Nesse caso, o espectrômetro mede todos os íons acima de m/z = 34. Portanto, ele responde a todos os compostos mostrados na figura, mas não ao gás de arraste, H_2O, N_2 ou O_2.

A Figura 21-16*a* é um cromatograma reconstituído a partir de todos os íons mostrando todos os íons oriundos dos sete alcaloides opiáceos encontrados na heroína de rua. Traços *b-h* são **cromatogramas de íon selecionado** em que o espectrômetro de massa é ajustado para responder somente a uma massa em cada traço. No traço *f* o espectrômetro responde somente a m/z = 370, correspondendo ao íon protonado (MH^+) da heroína. O pico no traço *f* surge somente da heroína porque outros componentes dessa mistura não têm intensidade significativa em m/z = 370. Mesmo se a heroína fosse eluída ao mesmo tempo que outro componente, somente a heroína seria observada no cromatograma de íon selecionado.

O cromatograma de íon selecionado simplifica a análise cromatográfica e melhora a razão sinal-ruído para o analito desejado. A razão sinal-ruído aumenta porque mais tempo é gasto na coleta de dados no valor selecionado de m/z.

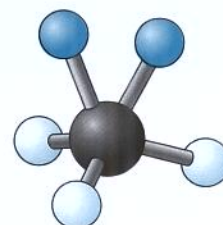
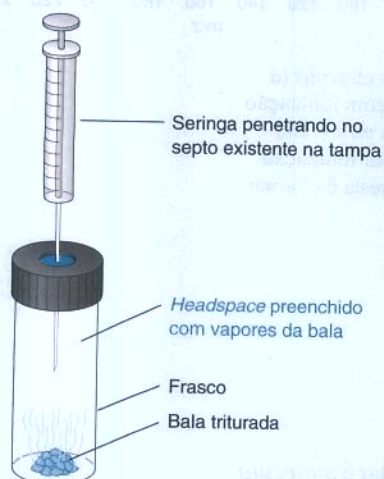
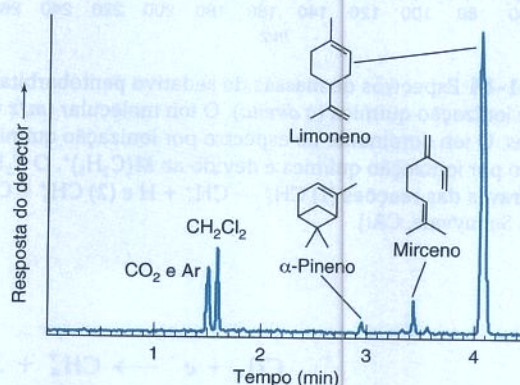



Figura 21-15 O CH_5^+ é descrito como um tripé de CH_3 com uma unidade adicional de $\mathbf{H_2}$.[1] A ligação [**H**--C--**H**] é mantida coesa por dois elétrons distribuídos entre três átomos. Os átomos da unidade de $\mathbf{H_2}$ rapidamente trocam de posição com os átomos da unidade de CH_3.

Heroína protonada, MH^+
$C_{21}H_{23}NO_5H^+$, m/z = 370

Boxe 21-2 Componentes Voláteis do Aroma de Bala

Estudantes da Universidade do Estado de Indiana, EUA, identificaram os componentes de um tipo de bala e de um tipo de chiclete usando cromatografia a gás com um espectrômetro de massa como detector. A técnica de amostragem extremamente simples para essa análise qualitativa é chamada de *análise de headspace*. Um pedaço de bala dura triturada ou um pedaço de chiclete é colocado em um frasco e deixado repousar por alguns minutos, de modo que os compostos *voláteis* (compostos com uma pressão alta) possam evaporar e preencher a fase gasosa [o *headspace* (espaço gasoso acima da bala triturada)] com vapor. Uma amostra de 5 μL da fase vapor é colocada em uma seringa e injetada em um cromatógrafo a gás. Os picos são identificados pela comparação de seus tempos de retenção e espectro de massa com os de compostos conhecidos.

Amostragem *headspace*. Uma seringa é inserida através de um *septo* de borracha (um disco de borracha) na tampa do frasco para retirar gás para análise.

Cromatograma a gás reconstituído a partir de todos os íons dos vapores no *headspace* provenientes de Orange Life Savers® (Life Savers é uma marca tradicional americana de balas). O detector de espectro de massa mede íons acima de 34 unidades de massa atômica. CO_2 e Ar são provenientes do ar e CH_2Cl_2 é o solvente usado para limpar a seringa. [De R. A. Kjonaas, J. L. Soller e L. A. McCoy, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 1104.]

Pergunte a Você Mesmo

21-D. **(a)** Qual é a diferença entre um cromatograma reconstituído a partir de todos os íons e um cromatograma de íon selecionado? Por que o cromatograma de íon selecionado tem uma razão sinal-ruído maior do que a do cromatograma reconstituído a partir de todos os íons? **(b)** Por que o traço *h* na Figura 21-16 tem apenas um pico, embora uma mistura de sete compostos tenha sido injetada no cromatógrafo?

21-5 Informação em um Espectro de Massa

O espectro de massa de uma molécula fornece informação a respeito de sua estrutura. Atualmente, na fronteira da espectrometria de massa os cientistas estão elucidando as sequências de aminoácidos em proteínas e as estruturas de carboidratos complexos através de seus padrões de fragmentação. Nesta seção veremos rapidamente algumas das informações mais simples disponibilizadas pela espectrometria de massa.

Massa Nominal

A unidade de massa atômica é o Dalton, Da, definido como 1/12 da massa do ^{12}C. A **massa atômica** é a média ponderada das massas dos isótopos desse elemento. A Tabela 21-1 mostra

Figura 21-16 Cromatografia líquida dos alcaloides opiáceos encontrados na heroína de rua. Traço *a* é o cromatograma reconstituído a partir de todos os íons, mostrando todas as massas na faixa de m/z = 100 até 450. Traços *b-h* são cromatogramas de íon selecionado monitorando apenas um único valor de m/z em cada caso. [De R. Dams, T. Benjits, W. Günther, W. Lambert e A. De Leenheer, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 3206.]

que o bromo é constituído por 50,69% de ^{79}Br, com uma massa de 78,918 34 Da, e 49,31% de ^{81}Br, com uma massa de 80,916 29 Da. Na média ponderada cada massa é multiplicada pela sua abundância. Portanto, a massa atômica do Br é (0,506 9)(78,918 34) + (0,493 1)(80,916 29) = 79,904 Da.

A **massa molecular** de uma molécula ou íon é a soma das massas atômicas que se encontram listadas na tabela periódica. Para o 1-bromobutano, C_4H_9Br, a massa molecular é (4 × 12,0107) + (9 × 1,007 94) + (1 × 79,904) = 137,018.

A **massa nominal** de uma molécula ou íon é a soma dos valores *inteiros* das massas dos isótopos mais abundantes de cada um dos átomos constituintes da molécula ou do íon. Para carbono, hidrogênio e bromo os isótopos mais abundantes são ^{12}C, ^{1}H e ^{79}Br. Portanto, a massa nominal do C_4H_9Br é (4 × 12) + (9 × 1) + (1 × 79) = 136.

Padrões de Fragmentação

O espectro de massa de ionização por elétrons do 1-bromobutano na Figura 21-17 tem dois picos com quase as mesmas intensidades em m/z = 136 e m/z = 138. O pico em m/z = 136 é o íon molecular $C_4H_9{}^{79}Br^+$. Como o bromo tem praticamente abundâncias iguais dos isótopos ^{79}Br e ^{81}Br, o segundo pico com quase a mesma intensidade que o primeiro é $C_4H_9{}^{81}Br^+$. Qualquer molécula ou fragmento contendo apenas um Br terá pares de picos de aproximadamente mesmas intensidades em seus espectros de massa. Outros picos grandes em m/z = 107, 57 e 41 são explicados pela quebra das ligações do 1-bromobutano na Figura 21-18. O pico em 107 tem um par de mesma intensidade em 109, de modo que ele tem que conter Br. Picos em 57 e 41 não têm pares com as mesmas intensidades, de modo que eles não contêm Br.

Padrões Isotópicos e a Regra do Nitrogênio

Os picos para ^{79}Br e ^{81}Br na Figura 21-17 são um *padrão isotópico* característico. A informação sobre a composição dos compostos orgânicos é obtida das intensidades relativas em M + 1 e M^+, onde M + 1 é uma unidade de massa acima da do íon molecular. A Tabela 21-1 mostra que o ^{12}C é o isótopo comum do carbono e o ^{13}C tem uma abundância natural de 1,1%.

Tabela 21-1 Isótopos de elementos químicos selecionados

Elemento	Número de massa	Massa (Da)[a]	Abundância (% de átomos)[b]	Elemento	Número de massa	Massa (Da)[a]	Abundância (% de átomos)[b]
Elétron	—	0,000 548 580	—	F	19	18,998 40	100
H	1	1,007 825	99,988	P	31	30,973 76	100
	2	2,014 10	0,012	S	32	31,972 07	94,93
C	12	12 (exact)	98,93		33	32,971 46	0,76
	13	13,003 35	1,07		34	33,967 87	4,29
N	14	14,003 07	99,632		36	35,967 08	0,02
	15	15,000 11	0,368	Cl	35	34,968 85	75,78
O	16	15,994 91	99,757		37	36,965 90	24,22
	17	16,999 13	0,038	Br	79	78,918 34	50,69
	18	17,999 16	0,205		81	80,916 29	49,31

a. 1 dalton (Da) ≡ 1/12 da massa do ^{12}C = 1,660 538 86 (28) × 10^{-27} kg (http://physics.nist.gov/constants). Massas dos nuclídeos a partir de G. Audi, A. H. Wapsta e C. Thibault, *Nucl. Phys.* **2003**, *A729*, 337 (encontrado em www.nndc.bnl.gov/masses/).

b. A abundância indica aquilo que é encontrado na natureza.Veja J. K. Böhlke et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2005**, *34*, 57.

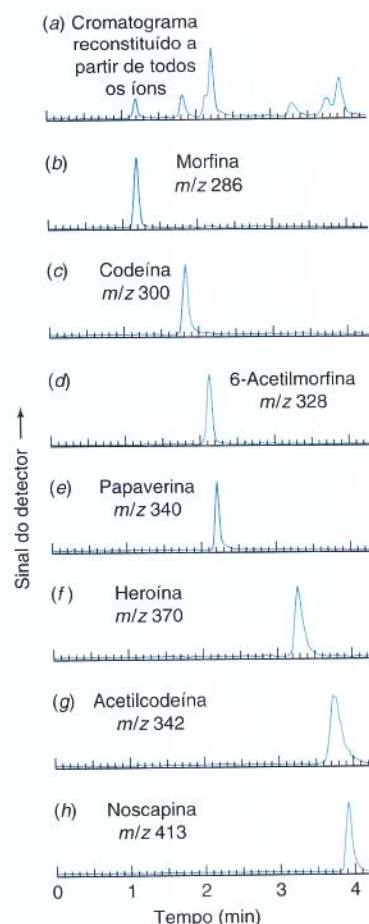
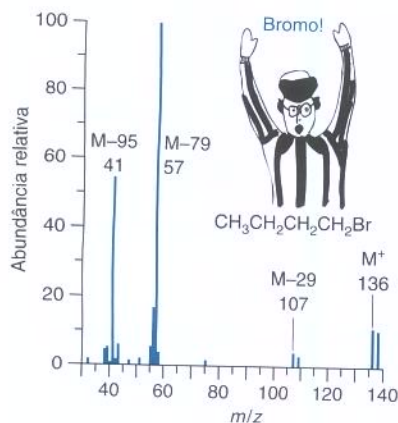



Figura 21-17 Espectro de massa de ionização por elétrons do 1-bromobutano. [De A. Illies, P. B. Shevlin, G. Childers, M. Peschke e J. Tsai, *J. Chem. Ed.* **1995**, *72*, 717. Revisto por Maddy Harris.]

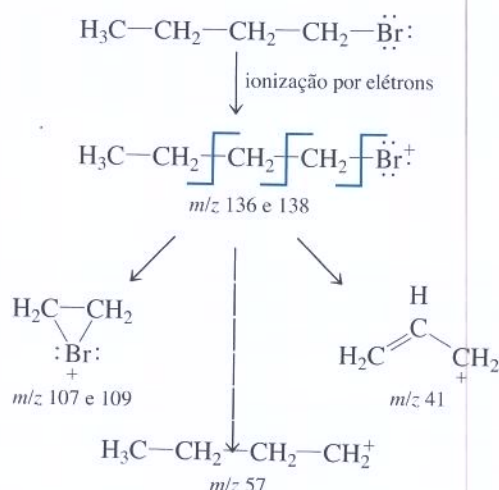



Figura 21-18 Caminhos principais de fragmentação do cátion 1-bromobutano.

Outros elementos comuns nos compostos orgânicos, H, O e N, têm, cada um deles, apenas um isótopo principal com muito pouca abundância do próximo isótopo de massa maior. Portanto, o composto $C_nH_xO_yN_z$ tem uma razão de intensidades do íon molecular dada por

Intensidade de M + 1 em relação a M^+ para $C_nH_xO_yN_z$: $$\text{intensidade} = n \times 1{,}1\% \quad (21\text{-}8)$$

A Figura 21-19*a* mostra a região do íon molecular do espectro de massa do benzeno. Para o C_6H_6 a Equação 21-8 prediz intensidades relativas de $(M + 1)/M^+ = 6 \times 1{,}1\% = 6{,}6\%$. A razão observada é 6,5%. Razões de intensidades nos espectros de massa normais não são mais exatas do que ±10%, de modo que um valor na faixa de 5,9-7,3% está dentro da incerteza esperada a partir de 6,6%.

A **regra do nitrogênio** ajuda a propor composições de íons moleculares: se um composto apresenta um número impar de átomos de nitrogênio – além de um número qualquer de átomos de C, H, halogênios, O, S, Si e P – então M^+ terá uma massa nominal ímpar. Para um composto com um número par de átomos de nitrogênio (0, 2, 4, e assim por diante), M^+ terá uma massa nominal par. Um íon molecular com $m/z = 128$ poderá ter 0 ou 2 átomos de N, mas não pode ter 1 átomo de N.

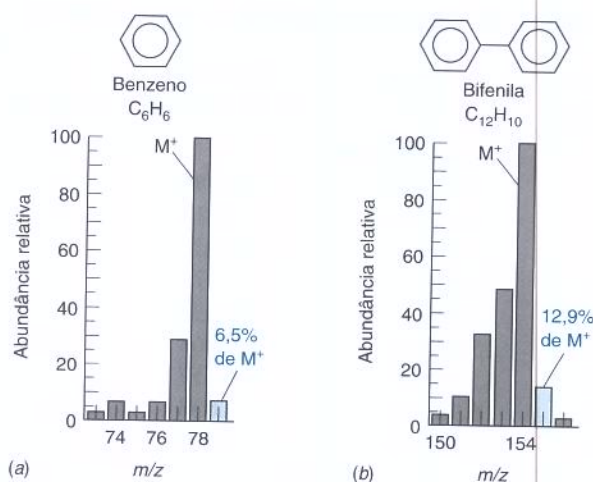



Figura 21-19 Espectros de massas de ionização por elétrons da região do íon molecular do (*a*) benzeno (C_6H_6) e da (*b*) bifenila ($C_{12}H_{10}$). [De NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database, SRData@enh.nist.gov.]

Exemplo **Informação Elementar do Espectro de Massa**

A Figura 21-19*b* mostra a região do íon molecular do espectro da bifenila. M^+ é observado em $m/z = 154$ e a intensidade de M + 1 é 12,9% de M^+. Que fórmulas do tipo $C_nH_xO_yN_z$ são consistentes com o espectro?

SOLUÇÃO A partir da massa nominal par do íon molecular (154), deve haver um número par de átomos de N (0, 2, 4 e assim por diante). A partir da razão de intensidades $(M + 1)/M^+ = 12{,}9\%$ usamos a Equação 21-8 para calcular que o número de átomos de carbono é $12{,}9\%/1{,}1\% = 11{,}7 \approx 12$. Uma possível fórmula é $C_{12}H_{10}$, pois $12 \times 12 + 10 \times 1 = 154$. Outra fórmula plausível é $C_{11}H_6O$, cuja massa nominal também é 154. A razão de intensidades predita para o $C_{11}H_6O$ é $(M + 1)/M^+ = 11 \times 1{,}1\% = 12{,}1\%$, que é consistente com o valor observado de 12,9%. A fórmula $C_{10}H_6N_2$ teria $(M + 1)/M^+ = 10 \times 1{,}1\% = 10{,}8\%$, que é um pouco baixa para corresponder à razão observada.

Teste a Você Mesmo Qual fórmula $C_nH_xO_yN_z$ é consistente com um íon molecular em $m/z = 94$ e razão de intensidades $(M + 1)/M^+ = 6{,}8\%$? (**Resposta:** $n = 6$ e z é par. As fórmulas possíveis são C_6H_6O e C_6H_{22}, mas o máximo de átomos de H que podem se ligar aos 6 átomos de C é de 14. $C_5H_6N_2$ teria $(M + 1)/M = 5{,}5\%$, que é muito baixo para corresponder ao valor observado de 6,8%. C_7H_{12} teria $(M + 1)/M = 7{,}7\%$, que é muito alto. A melhor resposta é C_6H_6O.)

Análises cromatográfica e isotópica são usadas no exame de atletas para investigar o uso de testosterona sintética visando obter massa muscular. Em homens a razão natural entre a testosterona e seu estereoisômero, a epitestosterona, é normalmente próxima de 1 : 1 e raramente excede 4 : 1. Uma razão excedendo 4 : 1, medida na urina por cromatografia, sugere que o atleta está tomando testosterona. Se uma segunda amostra obtida ao mesmo tempo que a primeira amostra repete o resultado, há razão para suspeitar que o atleta está tomando testosterona sintética. Medidas isotópicas distinguem a testosterona natural da sintética. A testosterona da urina é isolada por cromatografia a gás, e é feita a sua combustão produzindo CO_2. A razão $^{13}C/^{12}C$ no CO_2 é medida exatamente através da *espectrometria de massa de razão isotópica*, que usa dois detectores calibrados para coletar os íons com $m/z = 44$ ($^{12}CO_2^+$) e $m/z = 45$ ($^{13}CO_2^+$). Testosterona sintética é produzida a partir de óleos vegetais cuja razão $^{13}C/^{12}C$ é ~0,5% menor do que a razão no corpo humano. Uma razão testosterona:epitestosterona alta acoplada com uma razão $^{13}C/^{12}C$ baixa sugere fortemente o uso ilegal de testosterona. Atletas têm perdido seus títulos arduamente conquistados com base em testes de cromatografia a gás–espectrometria de massa de razão isotópica.

Pergunte a Você Mesmo

21-E. $C_nH_xO_yN_z$ tem uma massa nominal de 194 com $(M + 1)/M^+ = 8{,}8\%$. Quantos átomos de C existem na fórmula e qual o número de átomos de N que é permitido? Escreva as fórmulas possíveis para o composto.

Equações Importantes

Números de pratos teóricos

$$N = \frac{5{,}55\, t_r^2}{w_{1/2}^2}$$

t_r = tempo de retenção do analito
$w_{1/2}$ = largura do pico à meia altura
} Ambos têm que ser medidos nas mesmas unidades

Altura do prato $H = L/N$ (L = comprimento da coluna)

Altura do prato $H = L/N$ (L = comprimento da coluna)

Resolução $$\text{resolução} = \frac{\Delta t_r}{w_{\text{méd}}} = \frac{0{,}589\Delta t_r}{w_{1/2\text{méd}}}$$

Δt_r = diferença entre os tempos de retenção de dois picos

$w_{\text{méd}}$ = largura média de dois picos na linha-base

$w_{1/2\text{méd}}$ = largura média de dois picos à meia altura

(Δt_r e w têm que ser medidos nas mesmas unidades.)

Equação de proporcionalidade $$\frac{\text{massa grande}}{\text{massa pequena}} = \left(\frac{\text{raio da coluna grande}}{\text{raio da coluna pequena}}\right)^2$$

Equação de van Deemter $$H \approx A + \frac{B}{u} + Cu$$

H = altura do prato; u = vazão

A = constante devido aos caminhos múltiplos

B = constante devido à difusão longitudinal do soluto

C = constante devido ao tempo de equilíbrio do soluto entre as fases

Termos Importantes

altura do prato
coluna capilar
coluna empacotada
composto apolar
composto polar
contaminação intencional (fortificação)
cromatografia
cromatografia a gás
cromatografia de adsorção
cromatografia de afinidade
cromatografia de exclusão molecular
cromatografia de partição
cromatografia de troca iônica
cromatografia líquida
cromatograma
cromatograma de íon selecionado
cromatograma reconstituído a partir de todos os íons
eluato
eluente
eluição
equação de van Deemter
espectrometria de massa
espectrômetro de massas quadrupolar de transmissão
fase estacionária
fase móvel
íon molecular
ionização por elétrons
ionização química
massa atômica
massa molecular
massa nominal
pico-base
prato teórico
regra do nitrogênio
resolução
tempo de retenção

Problemas

21-1. Qual é a diferença entre eluente e eluato?

21-2. Que coluna dá as bandas mais estreitas em uma separação cromatográfica: altura do prato = 0,1 mm ou 1 mm?

21-3. Explique por que uma separação cromatográfica normalmente tem uma vazão ótima que dá a melhor separação.

21-4. **(a)** Por que a difusão longitudinal é um problema mais sério na cromatografia a gás do que na cromatografia líquida.

(b) Sugira uma razão por que a vazão linear ótima é muito maior na cromatografia a gás do que na cromatografia líquida?

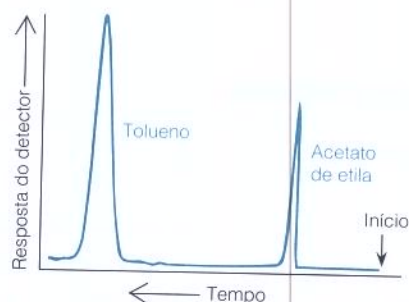
21-5. Por que a silanização reduz a formação de cauda nos picos cromatográficos?

21-6. Que espécie de informação um espectrômetro de massa como detector dá na cromatografia a gás que é útil para a análise qualitativa? Para a análise quantitativa?

21-7. Como a contaminação intencional é usada na análise qualitativa? Por que são necessárias várias colunas para fazer com que uma proposta para a identificação de um composto se torne convincente?

21-8. **(a)** Quantos pratos teóricos produzem um pico cromatográfico eluindo em 12,83 min com uma largura a meia altura de 8,7 s?

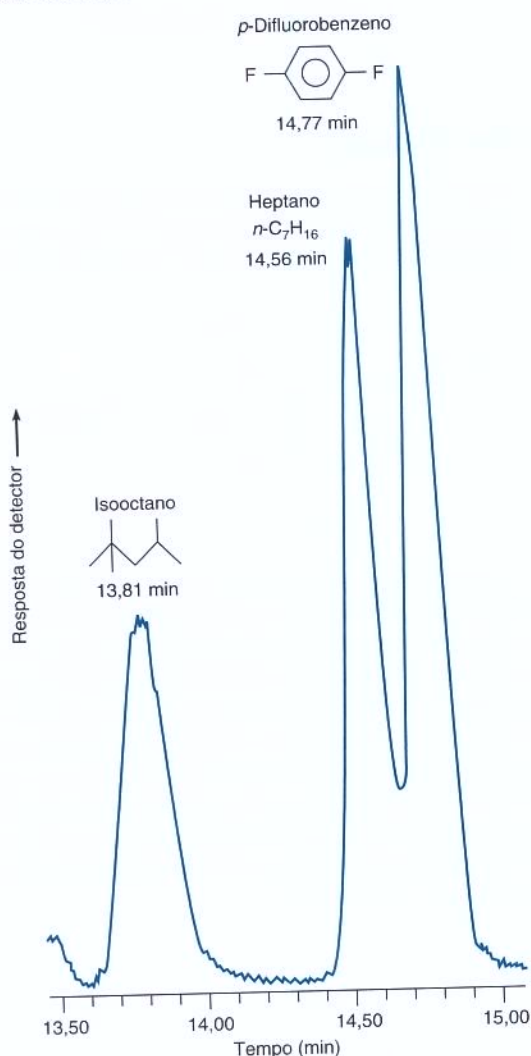
(b) O comprimento da coluna é 15,8 cm. Determine a altura do prato.

21-9. Um cromatograma a gás de uma mistura de tolueno e acetato de etila é visto a seguir.

(a) Meça, com arredondamento de 0,1 mm, $w_{1/2}$ para cada pico. Quando a espessura do traço da caneta for sig-

nificativa em relação ao comprimento sendo medido é importante levar em conta a largura do traço. É melhor medir a borda de um traço até a correspondente borda do outro traço, como mostrado na esquerda da figura a seguir.

(b) Determine o número de pratos teóricos e a altura do prato para cada pico.

21-10. Dois componentes de uma amostra de 12 mg são adequadamente separados por cromatografia através de uma coluna de 1,5 cm de diâmetro e 25 cm de comprimento com uma vazão de 0,8 mL/min. Qual tamanho da coluna e que vazão devem ser usados para obter separação semelhante para uma amostra de 250 mg?

21-11. O cromatograma na figura a seguir tem um pico para isooctano em 13,81 min. A coluna tem 30,0 m de comprimento.

(a) Meça $w_{1/2}$ e determine o número de pratos teóricos para este pico.

(b) Determine a altura do prato.

(c) A Figura 21-3 mostra que a razão $w/w_{1/2}$ para um pico gaussiano é $4\sigma/2{,}35\sigma = 1{,}70$. Meça a largura na base para o isooctano no cromatograma deste problema. Compare a razão medida $w/w_{1/2}$ com a razão teórica.

21-12. Considere os picos para o heptano (14,56 min) e para o *p*-difluorobenzeno (14,77 min) no cromatograma do Problema 21-11. A coluna tem 30,0 m de comprimento.

(a) Meça $w_{1/2}$ para cada pico e calcule o número de pratos e a altura do prato para cada pico.

(b) A partir de $w_{1/2}$, calcule w para cada pico e determine a resolução entre os dois picos.

21-13. Uma coluna de 3,00 cm de diâmetro e 2,36 cm de comprimento dá uma resolução adequada para uma mistura de 72,4 mg, envolvendo substâncias desconhecidas, dissolvida inicialmente em 0,500 mL.

(a) Se você deseja diminuir a escala para 10 mg da mesma mistura com o uso mínimo da fase estacionária e do solvente, qual o comprimento e o diâmetro da coluna que você usaria?

(b) Em que volume você dissolveria a amostra?

(c) Se a vazão na coluna grande é de 1,85 mL/min, qual deve ser a vazão na coluna pequena?

21-14. Na Figura 21-9 a vazão é expressa como velocidade do gás em cm/s. O gás está fluindo através de uma coluna capilar com um diâmetro interno de 0,25 mm. Que vazão volumar (mL) corresponde a um gás com velocidade de 50 cm/s? (O volume de um cilindro é $\pi r^2 \times$ comprimento, onde r é o raio.)

21-15. *Padrão interno.* Uma solução contendo o analito X e um padrão S nas concentrações de 3,47 mM e 1,72 mM, respectivamente, deu áreas de picos de 3473 e 10.222, respectivamente, em uma análise cromatográfica. A seguir, foi adicionado 1,00 mL de S 8,47 mM a 5,00 mL da amostra X, e a solução homogeneizada foi diluída para 10,0 mL. Esta solução deu picos com áreas de 5428 e 4431 para X e S, respectivamente.

(a) Determine o fator de resposta para X em relação a S na Equação 5-9.

(b) Determine [S] (mM) nos 10 mL da solução homogeneizada.

(c) Determine [X] (mM) nos 10 mL da solução homogeneizada.

(d) Determine [X] na amostra original.

21-16. *Padrão interno.* Uma mistura conhecida dos compostos C e D forneceu os seguintes resultados cromatográficos:

Composto	Concentração (μg/mL) na mistura	Área do pico (cm²)
C	236	4,42
D	337	5,52

Uma solução foi preparada misturando-se 1,23 mg de D em 5,00 mL com 10,00 mL de uma amostra desconhecida contendo apenas C e diluindo-se para 25,00 mL. Foram observados picos com áreas de 3,33 e 2,22 cm² para C e D, respectivamente. Determine a concentração de C (μg/mL) na amostra desconhecida;

21-17. **(a)** A altura do prato em uma determinada coluna cromatográfica empacotada é caracterizado pela equação de van Deemter $H(\text{mm}) = A + B/u + Cu$, onde A = 1,50 mm, B = 25,0 mm × mL/min, C = 0,0250 mm · min/mL, e u é a vazão em mL/min. Faça um gráfico da altura do prato contra a vazão e determine a vazão ótima para a altura mínima do prato.

(b) Na equação de van Deemter, B é proporcional à velocidade da difusão longitudinal. Preveja se a vazão ótima aumentaria ou diminuiria se a velocidade da difusão longitudinal fosse duplicada. Para confirmar sua predição aumente B para 50,0 mm · mL/min, faça um novo gráfico e determine a vazão ótima. A altura ótima do prato aumenta ou diminui?

(c) O parâmetro C é inversamente proporcional à velocidade de equilíbrio, a velocidade com que o soluto alcança o equilíbrio entre a fase móvel e a fase estacionária ($C \propto$ 1/velocidade de equilíbrio). Preveja se a vazão ótima aumentaria ou diminuiria se a velocidade de equilíbrio entre as fases fosse duplicada (isto é, C = 0,021 5 mm · min/mL). A altura ótima do prato aumenta ou diminui?

21-18. **(a)** Usando os parâmetros de van Deemter do Problema **21-17(a)**, determine a altura do prato para uma vazão de 20,0 mL/min.

(b) Quantos pratos existem na coluna se o comprimento é de 2,00 m?

(c) Qual será a largura à meia altura de um iço eluído em um tempo de 8,00 min?

21-19. Explique a diferença entre massa molecular e massa nominal. Dê o valor da massa molecular e da massa nominal do benzeno, C_6H_6.

21-20. A partir da Tabela 21-1, calcule a massa atômica do Cl e compare sua resposta com o valor na tabela periódica na página de guarda deste livro.

21-21. *Análise elementar por espectrometria de massa.* Espectrômetros de massa de alta resolução podem medir m/z com uma exatidão de ~1 parte em 10^5. Isso significa que m/z = 100 pode ser medido com uma exatidão de até 0,001 (e precisão na próxima casa decimal). Um íon molecular, que se acredita ser $C_4H_{11}N_3S^+$ ou $C_4H_{11}N_3O_2^+$, foi observado em m/z = 133,068 6. Calcule a massa esperada de cada íon somando as massas dos isótopos corretos de cada átomo e subtraindo a massa de um elétron, pois cada molécula perdeu um elétron. Qual a fórmula correta?

21-22. Sugira fórmulas moleculares para os principais picos em m/z = 31,41, 43 e 56 no espectro de massa do 1-butanol, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$.

21-23. Para cada caso visto a seguir, sugira uma fórmula plausível do tipo $C_nH_xO_yN_z$:

(a) Massa nominal de M^+ = 79; $(M + 1)/M^+$ = 5,9%

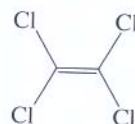
(b) Massa nominal de M^+ = 123; $(M + 1)/M^+$ = 6,1%

(c) Massa nominal de M^+ = 148; $(M + 1)/M^+$ = 7,4%

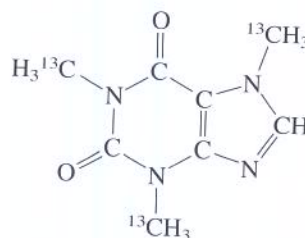
(d) Massa nominal de M^+ = 168; $(M + 1)/M^+$ = 12,5%

21-24. Use a Tabela 21-1 para predizer as intensidades relativas em m/z = 36, 37 e 38 para o HCl. Admita que a intensidade do íon molecular seja 100 e desconsidere contribuições < 0,1%.

21-25. Use a Tabela 21-1 para predizer as intensidades relativas em m/z = 34, 35 e 36 para o H_2S. Admita que a intensidade do íon molecular seja 100 e desconsidere contribuições < 0,1%.

21-26. Um experimento realizado pelos estudantes em cromatografia a gás *headspace*–espectrometria de massa de vapores de cola identificou tetracloroeteno em alguns adesivos caseiros.[2] Na região do íon molecular M^+ os seguintes picos foram encontrados (com intensidades relativas entre parênteses): m/z = 164 (779), 166 (999), 168 (479), 170 (101), 172 (10). Desenhe um diagrama *stick* mostrando os picos e suas intensidades. Nomeie a espécie que representa cada pico e dê uma explicação qualitativa para o padrão de intensidades. Utilize a abundância isotópica da Tabela 21-1.

Tetracloroeteno

Como Você Faria Isso?

21-27. A cafeína pode ser medida por cromatografia com $^{13}C_3$-cafeína como um padrão interno.[3] A $^{13}C_3$-cafeína tem o mesmo tempo de retenção que a ^{12}C-cafeína comum.

$^{13}C_3$-cafeína
197 Da

A cafeína pode ser extraída de uma solução aquosa por *microextração em fase sólida* (Seção 22-4). Nesse procedimento uma fibra de sílica fundida (SiO_2), recoberta com um polímero, é mergulhada no líquido e os solutos existentes no líquido se distribuem entre a fase do polímero e a fase do líquido. A seguir a fibra é retirada do líquido e aquecida na entrada de um cromatógrafo a gás. Os solutos evaporam do polímero e são carregados para dentro da coluna. Sugira um procedimento para a análise quantitativa da cafeína no café utilizando microextração em fase sólida com um padrão interno de $^{13}C_3$-cafeína.

Notas e Referências

1. O. Asvany, P. Kumar P, B. Redlich, I. Hegemann, S. Schlemmer, and D. Marx, *Science* **2005**, *309*, 1219.

2. Para análise de *headspace* de vapores de cola, veja J. Richer, J. Spencer e M. Baird, *J. Chem. Ed.* **2006**, *83*, 1196.

3. M. J. Yang, M. L. Orton, and J. Pawliszyn, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 1130.

Leitura Suplementar

C. F. Poole, *The Essence of Chromatography* (Amsterdam: Elsevier, 2003).

J. M. Miller, *Chromatography: Concepts and Contrasts*, 2nd ed. (Hoboken, NJ: Wiley, 2005).

J. C. Giddings, *Unified Separation Science* (New York: Wiley, 1991).

J. H. Gross, *Mass Spectrometry: A Textbook* (Berlin: Springer-Verlag, 2004).

C. G. Herbert and R. A. W. Johnstone, *Mass Spectrometry Basics* (Boca Raton, FL: CRC Press, 2002).

J. Barker, *Mass Spectrometry*, 2nd ed. (Chichester, UK: Wiley, 1999).

J. T. Watson, *Introduction to Mass Spectrometry*, 3rd ed. (Philadelphia: Lippincott-Raven, 1997).

R. A. W. Johnstone and M. E. Rose, *Mass Spectrometry for Chemists and Biochemists* (Cambridge: Cambridge University Press, 1996).

E. de Hoffmann and V. Stroobant, *Mass Spectrometry: Principles and Applications*, 2nd ed. (Chichester: Wiley, 2002).

C. Dass, *Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry* (Weinheim: Wiley-VCH, 2007).

C. Dass, *Principles and Practice of Biological Mass Spectrometry* (New York: Wiley, 2001).

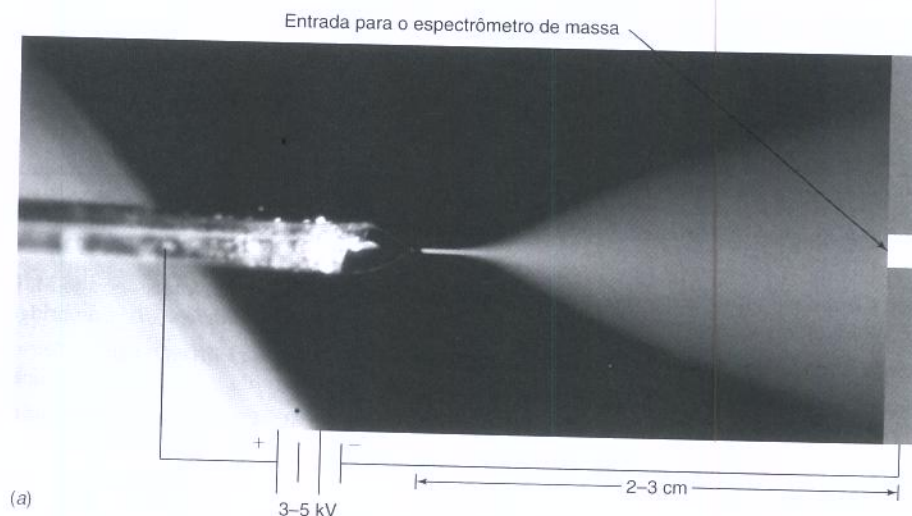
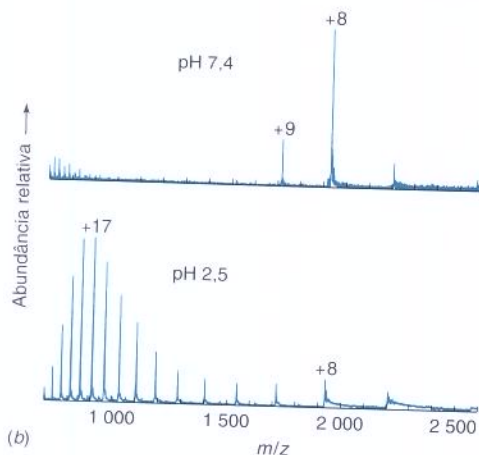
Ionização por Electrospray (Eletronebulização) para Análise de Proteínas

Entrada para o espectrômetro de massa

3–5 kV

2–3 cm

(a)

(a) Eletronebulização (*electrospray*) de um liquido da ponta de um capilar mantido a um potencial de ~5 kV em relação à entrada vizinha de um espectrômetro de massas. [Cortesia de R. D. Smith, Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA.]

(b) Espectro de massas por eletronebulização (*electrospray*) do ácido retinoico celular ligado à proteína I. [A. Dobo e I. Kaltashov, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 4763.]

O líquido que sai de uma coluna cromatográfica pode ser convertido em uma névoa fina na figura *a* pela técnica de ionização por electrospray (eletronebulização), na qual se aplica uma elevada diferença de potencial elétrico entre a coluna e a entrada de um espectrômetro de massas. As gotículas de tamanho da ordem de microns evaporam rapidamente, deixando seus solutos – incluindo íons – livres na fase gasosa.

A técnica de eletronebulização tem um grande impacto na química biológica porque é uma das poucas técnicas que permitem a introdução de macromoléculas em um espectrômetro de massas. A Figura *b* mostra o espectro de massas de uma proteína com massa molecular próxima de 16.000 Da. Em pH 7,4 a maior parte das moléculas tem uma carga líquida positiva de +8, decorrente da protonação dos aminoácidos arginina, lisina e histidina (Tabela 11-1). A carga +8 da proteína é visualizada em $m/z \approx 16.000/8 =$ 2000. Em pH 2,5, muito mais grupos aminoácidos substituintes estão protonados. As cargas mais frequentes são +17 e +18, mas observam-se moléculas com carga +22.

A técnica de eletronebulização foi desenvolvida nos anos 1980 por John B. Fenn, que recebeu parte do Prêmio Nobel de Química em 2002. O fraco desempenho de Fenn em uma prova de álgebra, ocorrido mais de 50 anos antes, veio a público com o comentário de seu professor: "Nunca tente ser um cientista ou um engenheiro."[1]

CAPÍTULO 22

Cromatografia a Gás e Líquida

A cromatografia a gás e a líquida são as principais técnicas nos laboratórios de química analítica e química ambiental. Este capítulo descreve os equipamentos e as técnicas básicas.[2]

22-1 Cromatografia a Gás

Na **cromatografia a gás**, uma fase gasosa móvel tansporta os solutos gasosos através de uma coluna longa e estreita contendo uma fase estacionária. O processo começa na Figura 22-1 com a injeção de um líquido volátil através de um *septo* de borracha (um disco fino) para dentro de uma entrada de injeção aquecida, que vaporiza a amostra. A amostra é arrastada através da coluna pelo *gás de arraste* (He, N_2 ou H_2), e os solutos separados fluem por um detector, cuja resposta é observada em um computador. A coluna tem que estar muito aquecida para proporcionar uma pressão de vapor suficiente para que cada soluto seja eluído em um tempo razoável. O detector é mantido em uma temperatura maior que a da coluna, de modo que todos os solutos permaneçam na forma gasosa. O volume de amostra líquida injetado é normalmente de 0,1-2 μL para a cromatografia analítica, enquanto as colunas preparativas podem acomodar de 20 a 1 000 μL. As amostras gasosas podem ser introduzidas em volumes de 0,5 a 10 mL por meio de uma seringa hermética para gases ou uma válvula de amostragem para gases.

Colunas

As colunas capilares (Figura 21-11) contêm uma fase estacionária líquida ou sólida recobrindo as suas paredes internas (Figura 22-2) e, geralmente, são feitas de sílica fundida (SiO_2). Com

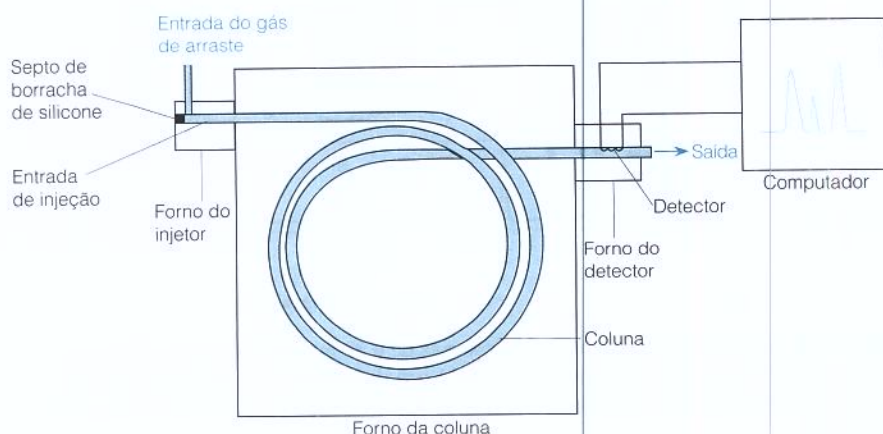



Figura 22-1 Representação esquemática de um cromatógrafo a gás.

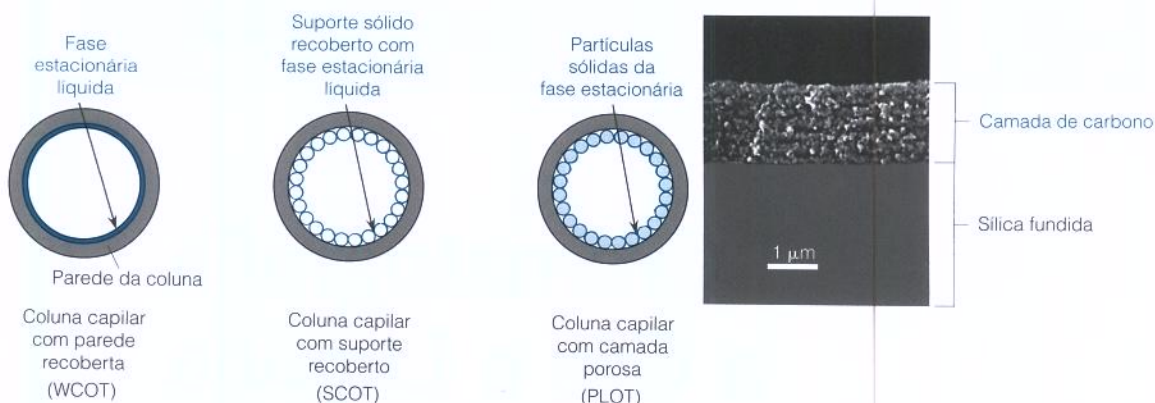



Figura 22-2 Vista transversal de colunas com parede recoberta, com suporte recoberto e com camada porosa. A micrografia à direita mostra uma fase estacionária de carbono poroso sobre a parede interna de uma coluna capilar de sílica fundida.

o envelhecimento da coluna, a fase estacionária se decompõe expondo os grupos silanol (Si—O—H) na superfície da sílica. Os grupos silanol retêm fortemente alguns compostos polares através da ligação de hidrogênio, o que leva à formação de *cauda* nos picos cromatográficos (Figura 21-12*b*). Para reduzir a tendência de uma fase estacionária "descolar" (*sangrar*) da coluna em temperaturas elevadas geralmente fazemos com que a fase estacionária se *ligue* (covalentemente) à superfície da sílica e forme *ligações covalentes cruzadas* com as moléculas da própria fase.

Polaridade foi discutida no Boxe 21-1.

As fases estacionárias líquidas na Tabela 22-1 possuem uma faixa de polaridades. A escolha da fase estacionária líquida para uma determinada análise é baseada na regra "semelhante dissolve semelhante". As colunas apolares são normalmente melhores para os solutos apolares, enquanto as colunas polares são geralmente melhores para solutos polares.

Podemos ver os efeitos da polaridade da coluna sobre a separação na Figura 22-3. Na Figura 22-3*a* 10 compostos são eluídos praticamente de acordo com a ordem crescente de ponto de ebulição em uma fase estacionária apolar: Quanto maior a pressão de vapor, mais rápido o composto é eluído. Na Figura 22-3*b* a fase estacionária fortemente polar retém fortemente os solutos polares. Os três alcoóis (com grupos —OH) são os últimos a serem eluídos, seguidos pelas três cetonas (com grupos >C=O), seguidos pelos quatro alcanos (que apresentam ape-

	Composto	Ponto de ebulição (°C)
1	Acetona	56
2	Pentano	36
3	Propanol	97
4	Metiletilcetona	80
5	Hexano	69
6	Butanol	117
7	3-Pentanona	102
8	Heptano	98
9	Pentanol	138
10	Octano	126

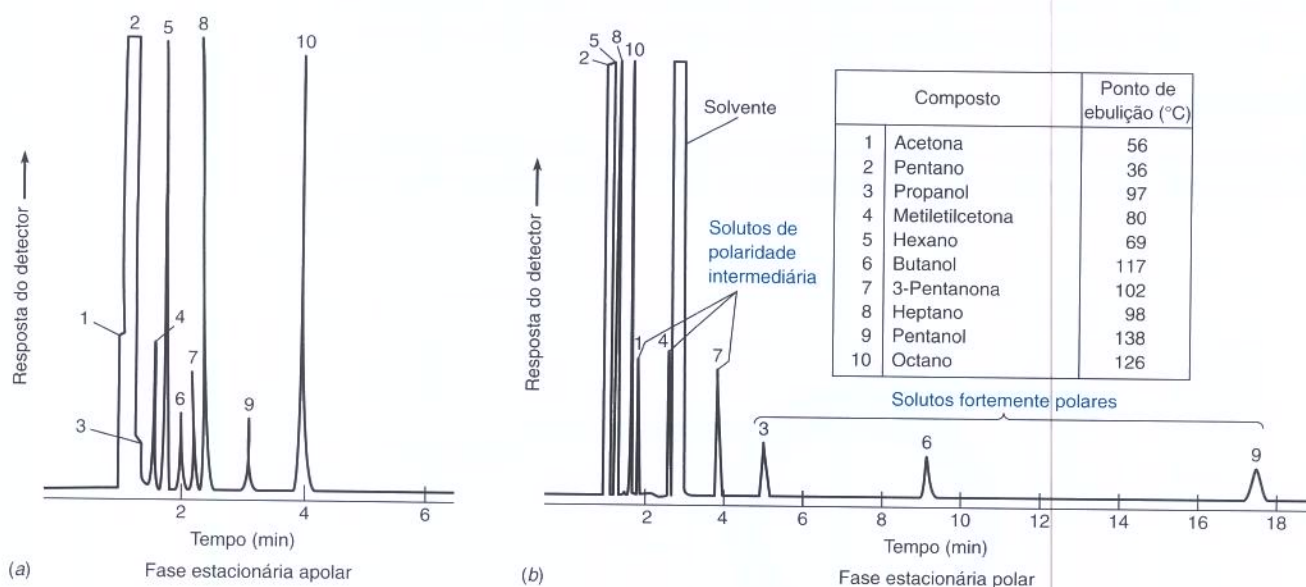
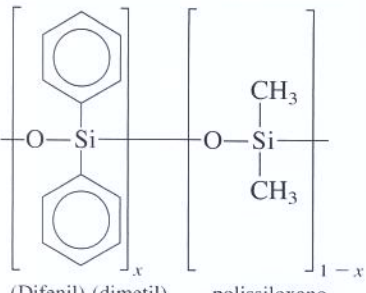
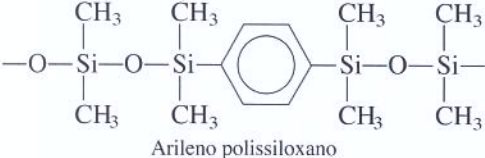
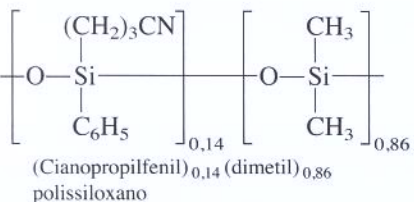
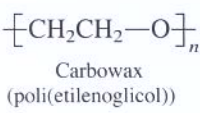
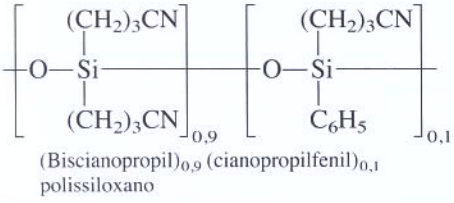



Figura 22-3 Separação de compostos em colunas de 0,32 mm de diâmetro × 30 m de comprimento, a 70°C, com fases estacionárias de 1 μm de espessura constituídas por (*a*) poli(dimetilsiloxano) apolar e (*b*) poli(etilenoglicol) fortemente polar. [Cortesia de Restek Co., Bellefonte, PA.]

Tabela 22-1 Fases estacionárias comuns na cromatografia a gás capilar

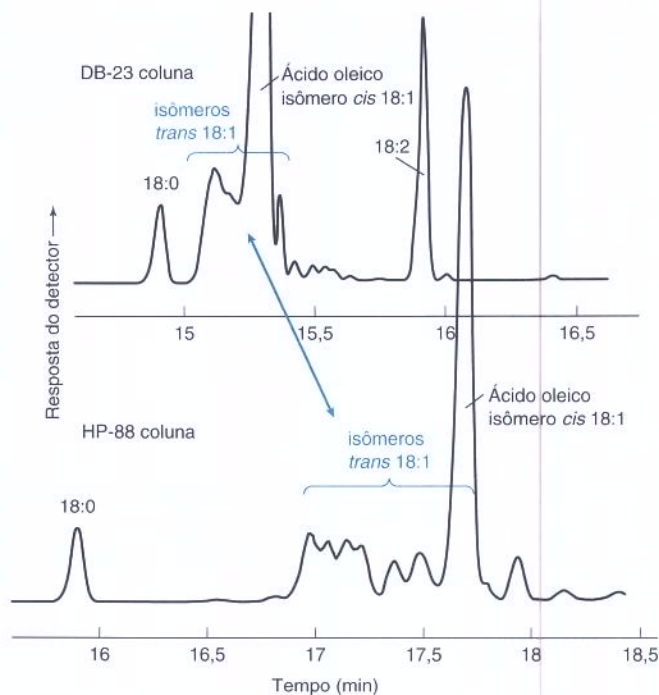
Estrutura		Polaridade	Faixa de temperatura
(Difenil)$_x$(dimetil)$_{1-x}$ polissiloxano	$x = 0$	Apolar	−60° a 360°C
	$x = 0{,}05$	Apolar	−60° a 360°C
	$x = 0{,}35$	Polaridade intermediária	0° a 300°C
	$x = 0{,}65$	Polaridade intermediária	50° a 370°C
Arileno polissiloxano	Fases estacionárias de arileno de baixo "sangramento" (menor decomposição térmica) a temperaturas elevadas são disponíveis com composições similares aos outros polissiloxanos desta tabela.		
(Cianopropilfenil)$_{0,14}$(dimetil)$_{0,86}$ polissiloxano		Polaridade intermediária	−20° a 280°C
$-[CH_2CH_2-O]_n-$ Carbowax (poli(etilenoglicol))		Fortemente polar	40° a 250°C
(Biscianopropil)$_{0,9}$(cianopropilfenil)$_{0,1}$ polissiloxano		Fortemente polar	0° a 275°C

nas ligações C—H). A formação de ligações de hidrogênio entre o soluto e a fase estacionária é, provavelmente, a interação mais forte que causa retenção. A Figura 22-4 ilustra como a mudança da fase estacionária pode afetar uma separação. Nesse caso, ésteres metílicos dos ácidos graxos *trans* são mais bem separados (resolvidos) na fase estacionária HP-88 do que na DB-23, fornecendo desse modo uma medida mais exata das gorduras *trans* para rótulos de alimentos (Figura 5-3). Ambas as fases estacionárias têm polaridade intermediária, mas a HP-88 apresenta grupos aril (anéis benzênicos), ausentes na DB-23.

As fases estacionárias sólidas comuns incluem carbono poroso (micrografia da Figura 22-2) e *peneiras moleculares*, que são materiais inorgânicos com cavidades de tamanho da ordem do nanômetro que retêm e separam moléculas pequenas como H_2, O_2, N_2, CO_2 e CH_4. A Figura 22-5 compara a separação de gases por peneiras moleculares em uma coluna capilar com parede recoberta e uma *coluna empacotada* preenchida com partículas da fase estacionária sólida. As colunas capilares apresentam normalmente uma melhor separação (picos mais estreitos), mas as colunas empacotadas possuem uma maior capacidade de amostra. Na Figura 22-5 a amostra injetada na coluna empacotada era 250 vezes maior do que a amostra inserida na coluna capilar.

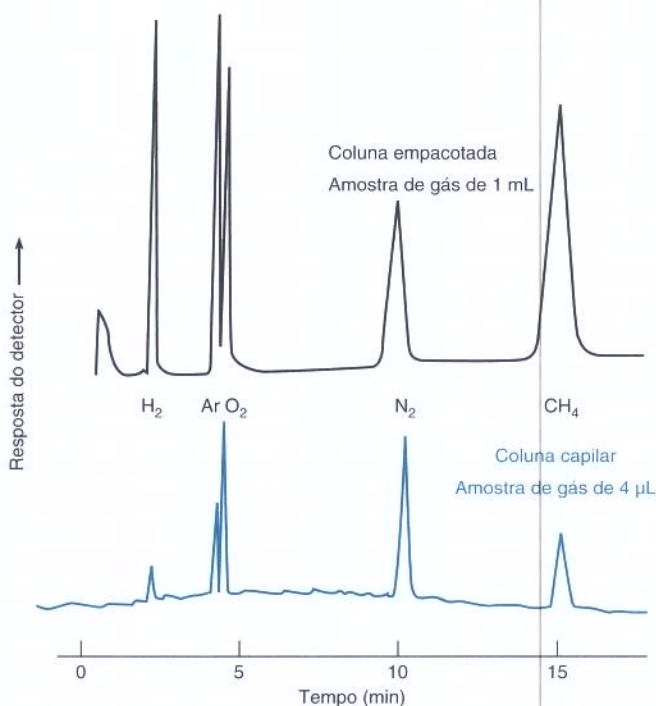
As peneiras moleculares são também utilizadas para secar gases porque elas retêm fortemente a água. As peneiras são regeneradas (remoção da água) mediante aquecimento a 300°C no vácuo.

Os cromatógrafos frequentemente utilizam uma **pré-coluna,** variando de 5 a 10 m de comprimento, acoplada à parte frontal da coluna cromatográfica capilar. A pré-coluna não

Figura 22-4 A resolução de ácidos graxos *trans* em óleo alimentar hidrogenado aumenta quando a fase estacionária é mudada de DB-23 para HP-88. Ambas as fases estacionárias são de polaridade intermediária com grupos cianopropila e metila, mas a HP-88 também apresenta grupos arila. Os ácidos graxos foram convertidos (*derivatizados*) nos seus ésteres metílicos para torná-los suficientemente voláteis para a análise por cromatografia a gás. A notação 18:*n* se refere a um ácido graxo com 18 átomos de carbono com *n* ligações duplas. O ácido oleico é mostrado na Figura 5-3. Foram utilizadas colunas capilares de 0,25 mm de diâmetro × 60 m de comprimento, a 180°C, com fases estacionárias de 0,20 μm de espessura, e um detector de ionização de chama. [De A. K. Vickers, *Am. Lab. News Ed.*, janeiro de 2007, p. 18. Os cromatogramas são cortesia de P. Sandra e F. David.]

contém nenhuma fase estacionária e suas paredes internas são *silanizadas* (final da Seção 21-3) de forma a reduzir a retenção de solutos. A função da pré-coluna é acumular substâncias não voláteis que, de outra forma, seriam injetadas na coluna cromatográfica mas nunca eluiriam. O acúmulo de "lixo" não volátil eventualmente degrada a coluna cromatográfica. O acúmulo de não voláteis na pré-coluna é caracterizado pela distorção dos picos cromatográficos. Quando isso ocorre, corta-se e descarta-se o pedaço inicial da pré-coluna.

Programação de Temperatura

Se você aumentar a temperatura da coluna na Figura 22-1 a pressão de vapor do soluto aumenta e o tempo de retenção diminui. Para separar uma mistura de compostos com ampla faixa de

Figura 22-5 Cromatografia a gás com peneiras moleculares 5A. O cromatograma superior foi obtido em uma coluna empacotada (3,2 mm de diâmetro × 4,6 m de comprimento) a 40°C, injetando 1 mL de amostra contendo 2 ppm (em volume) de cada analito em He. O cromatograma inferior foi obtido em uma coluna capilar (0,32 mm de diâmetro × 30 m de comprimento) a 30°C, injetando 4 μL da mesma amostra. [De J. Madabushi, H. Cai, S. Steams e W. Wentworth, *Am. Lab.* outubro de 1995, p. 21.]

pontos de ebulição e polaridades eleva-se a temperatura da coluna *durante* a separação. Essa técnica é chamada **programação de temperatura**. A Figura 22-6 mostra os efeitos da programação de temperatura na separação de compostos apolares com pontos de ebulição indo de 69°C para o C_6H_{14} a 356°C para o $C_{21}H_{44}$. A uma temperatura de coluna constante de 150°C os compostos de baixo ponto de ebulição eluem muito próximos, e os compostos de maiores pontos de ebulição podem não ser eluídos da coluna. Se a temperatura for aumentada de 50 para 250°C todos os compostos são eluídos e a separação dos picos é relativamente uniforme. Mesmo considerando que a temperatura de 250°C está abaixo do ponto de ebulição de alguns compostos, eles apresentam pressão de vapor suficiente para serem eluídos.

O aumento da temperatura da coluna
- diminui o tempo de retenção
- torna os picos mais finos

As condições nas quais a temperatura é constante são denominadas condições *isotérmicas*.

Gás de Arraste

A Figura 21-9 mostrou que os gases H_2 e He fornecem uma melhor resolução (menor altura de prato) do que o N_2 em vazões elevadas. A razão é que os solutos se difundem mais rapidamente pelo H_2 e pelo He do que em N_2. Para a proteção da fase estacionária o gás de arraste passa através de purificadores para remover traços de O_2, H_2O e hidrocarbonetos antes de entrar no cromatógrafo. Para manter a pureza do gás, recomenda-se que sejam utilizados tubos de metal em vez de tubulações de qualquer tipo de plástico.

Injeção da Amostra

Os líquidos são injetados através de um septo de borracha para dentro da entrada de injeção, que está aquecida. O gás de arraste conduz a amostra vaporizada para dentro da coluna cromatográfica. Uma injeção completa geralmente contém muito material para uma coluna capilar. Na **injeção com divisão de fluxo** (Figura 22-7*a*) apenas 0,1%-10% da amostra injetada alcançam a coluna. O restante é removido para o rejeito. Contudo, se a amostra inteira

Figura 22-6 Cromatografia (*a*) isotérmica (em temperatura constante) e (*b*) com programação de temperatura de alcanos lineares utilizando uma coluna empacotada com uma fase estacionária apolar. A sensibilidade do detector é 16 vezes maior em (*a*) do que em (*b*). [De H. M. McNair e E. J. Bonelli, *Basic Gas Chromatography* (Palo Alto, CA: Varian Instrument Division, 1968).]

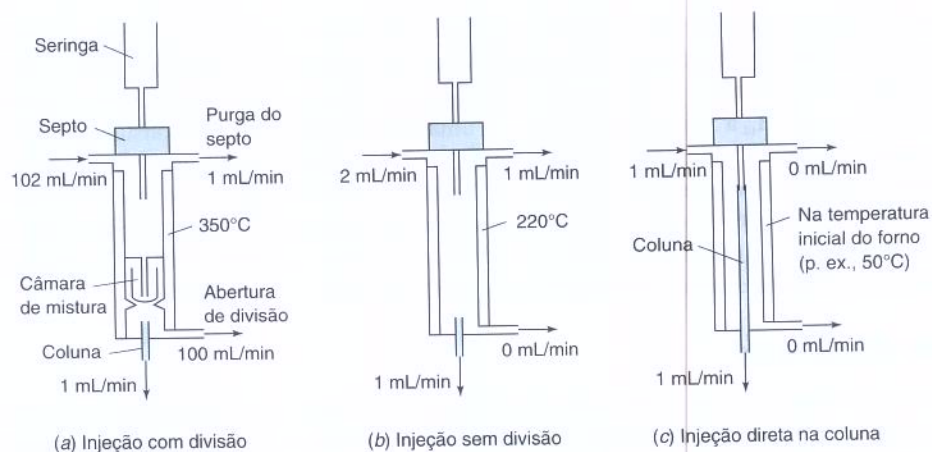



Figura 22-7 Condições de injeção para os modos de (*a*) injeção com divisão de fluxo, (*b*) injeção sem divisão de fluxo e (*c*) injeção direta em uma coluna capilar. Um fluxo lento de gás sobre a superfície interna do septo direcionado para a purga resfria a borracha e evita que a emissão de compostos voláteis da borracha entre na coluna cromatográfica.

Injeção em colunas capilares:

- *com divisão de fluxo:* método de rotina
- *sem divisão de fluxo:* é melhor para análise quantitativa
- *direto na coluna:* é melhor para solutos termicamente instáveis

não for vaporizada durante a injeção os componentes de mais alto ponto de ebulição não são totalmente injetados e haverá erros na análise quantitativa.

Para a análise quantitativa e na determinação de componentes em quantidades-traço a **injeção sem divisão de fluxo** (Figura 22-7*b*) é apropriada. (*Componentes-traço* são aqueles presentes em concentrações extremamente baixas.) Para essa finalidade, uma amostra diluída em um solvente de baixo ponto de ebulição é injetada a uma temperatura de coluna 40°C *abaixo* do ponto de ebulição do solvente. Esse condensa no início da coluna e aprisiona uma banda estreita do soluto. (Por isso essa técnica é denominada **aprisionamento pelo solvente**.) Após a purga dos vapores da entrada de injeção a cromatografia é iniciada pela elevação da temperatura da coluna. Na injeção sem divisão de fluxo ~80% da amostra são aplicados na coluna, e ocorre um pequeno fracionamento (evaporação seletiva de componentes) durante a injeção.

Uma técnica denominada **aprisionamento a frio** é empregada quando há solutos de alto ponto de ebulição na entrada da coluna. Nesse caso a temperatura inicial da coluna é mantida a 150°C abaixo dos pontos de ebulição dos solutos de interesse. O solvente e os solutos de baixo ponto de ebulição são eluídos rapidamente, porém os solutos de ponto de ebulição elevado condensam em uma banda estreita no início da coluna. A coluna é então aquecida para iniciar a cromatografia dos componentes de interesse.

Para compostos sensíveis que se decompõem acima de seus pontos de ebulição emprega-se a **injeção direta na coluna** da solução (Figura 22-7*c*), sem passar através do injetor aquecido. Os analitos estão localizados em uma banda estreita devido ao aprisionamento pelo solvente ou ao aprisionamento a frio. O aquecimento da coluna dá início à cromatografia.

Colunas de "grande diâmetro" (≥ 0,53 mm) são largas o bastante para aceitar as agulhas das seringas comuns para a injeção direta na coluna. As colunas mais estreitas (normalmente entre 0,10 e 0,32 mm de diâmetro) fornecem uma resolução melhor (picos mais finos), mas têm menos capacidade e exigem pressões de operação mais elevadas. Diâmetros ≥ 0,32 mm são demasiado grandes para serem usados com detectores de espectrometria de massa porque a vazão mássica é grande demais para a capacidade da maioria das bombas de vácuo.

Detector de Ionização de Chama

No **detector de ionização de chama**, na Figura 22-8, o eluato é queimado em uma mistura de H_2 e ar. Os átomos de carbono (exceto átomos de carbono de carbonilas ou de carboxilas) produzem radicais CH, que se acredita formarem íons CHO^+ na chama:

$$CH + O \longrightarrow CHO^+ + e^-$$

O fluxo de íons e elétrons para o eletrodo produz o sinal do detector. Apenas aproximadamente 1 em cerca de 10^5 átomos de carbono produz um íon, mas a produção de íons é proporcional

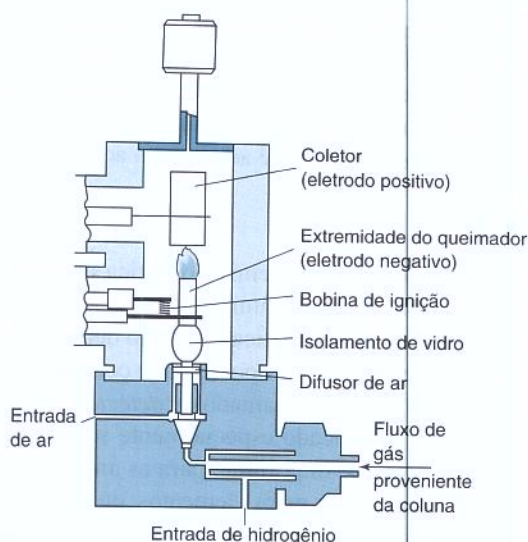



Figura 22-8 Detector de ionização de chama. [Cortesia de Varian Associates, Palo Alto, CA.]

ao número de átomos de carbono suscetíveis que entram na chama. A resposta aos compostos orgânicos é diretamente proporcional à massa de soluto em cerca de sete ordens de grandeza. O detector é suficientemente sensível para colunas capilares de pequeno diâmetro interno. Ele responde à maioria dos hidrocarbonetos e não apresenta sensibilidade a substâncias que não sejam hidrocarbonetos, como H_2, He, N_2, O_2, CO, CO_2, H_2O, NH_3, NO, H_2S e SiF_4. O limite de detecção é 100 vezes menor que o do detector de condutividade térmica, e é melhor quando se usa N_2 como gás de arraste. Nas colunas capilares eluídas com H_2 ou He o *gás complementar* N_2 é adicionado ao eluato antes de entrar no detector. O gás complementar fornece a vazão mais elevada requerida pelo detector e aumenta a sensibilidade.

Detector de Condutividade Térmica

A *condutividade térmica* mede a capacidade de uma substância em transportar calor. No **detector de condutividade térmica** da Figura 22-9 o gás emergindo de uma coluna cromatográfica passa por um filamento de tungstênio-rênio aquecido. Quando o soluto emerge da coluna a condutividade térmica do fluxo gasoso diminui, o filamento torna-se mais quente, sua resistência elétrica aumenta e a diferença de potencial elétrico nos terminais do filamento aumenta. A variação da diferença de potencial é o sinal do detector. A sensibilidade de um detector de condutividade térmica é maior em vazões baixas. Para evitar o superaquecimento e a oxidação do filamento o detector nunca deve permanecer ligado quando o gás de arraste não estiver passando.

O detector responde a *mudanças* na condutividade térmica, de modo que as condutividades do soluto e do gás de arraste devem ser tão diferentes quanto possível. Como H_2 e He têm as maiores condutividades térmicas, eles são os gases de arraste de escolha para a detecção por condutividade térmica. Um detector de condutividade térmica responde a todas as substâncias, exceto ao gás de arraste.

Os detectores de condutividade térmica em geral não são suficientemente sensíveis para detectar quantidades diminutas de analitos eluídos de colunas capilares com menos que 0,53 mm de diâmetro. Para colunas mais estreitas têm que ser usados outros detectores.

Detector de captura de elétrons:

$$^{63}Ni \longrightarrow \beta^-$$

Elétron de alta energia

$$\beta^- + N_2 \longrightarrow N_2^+ + 2e^-$$

Coletado no anodo

$$\text{analito} + e^- \longrightarrow \text{analito}^-$$

Lento demais para chegar ao anodo

Figura 22-9 Detector de condutividade térmica. [Cortesia de Varian Associates, Palo Alto, CA.]

Detector de Captura de Elétrons

O **detector de captura de elétrons** é extremamente sensível a moléculas que contenham halogênios, como pesticidas clorados, mas é relativamente insensível a hidrocarbonetos, alcoóis e cetonas. O gás de arraste que entra no detector é ionizado por elétrons de alta energia ("raios β") emitidos de uma lâmina que contém o isótopo radioativo ^{63}Ni. Os elétrons liberados do gás são atraídos para um anodo, produzindo uma pequena corrente estável. Quando as moléculas do analito, com uma alta afinidade por elétrons, entram no detector elas capturam alguns dos elétrons, reduzindo a corrente. De modo a manter a corrente elétrica constante, o detector responde variando a frequência dos pulsos de potencial elétrico entre o anodo e o catodo. O

detector de captura de elétrons é extremamente sensível, com um limite de detecção de ~5 fg (fentogramas, 10^{-15} g), comparável aos detectores por espectrometria de massas com monitoramento seletivo de íons. O gás de arraste geralmente é N_2 ou uma mistura a 5% em volume de metano (CH_4) em argônio (Ar). Para colunas capilares a cromatografia é feita com H_2 ou He em baixa vazão, e o gás complementar N_2 é adicionado ao fluxo antes do detector.

Outros Detectores

Detectores para a cromatografia a gás:

- *ionização de chama:* responde a compostos com ligação C—H
- *condutividade térmica:* responde a tudo, mas não é suficientemente sensível para colunas com diâmetro inferior a 0,53 mm
- *captura de elétrons:* halogênios, C=O conjugadas, —C≡N, $-NO_2$
- *fotometria de chama:* P e S
- *chama alcalina:* P e N
- *quimioluminescência de enxofre:* S
- *espectrometria de massa:* responde a tudo

Um *detector fotométrico de chama* mede a emissão óptica proveniente de compostos de fósforo e enxofre. Quando o eluato passa por uma chama de ar-H_2 as espécies de enxofre e fósforo excitadas emitem radiações características, que são detectadas por meio de um tubo fotomultiplicador. A emissão de radiação é proporcional à concentração do analito.

O *detector de chama alcalino*, também chamado de *detector de nitrogênio-fósforo*, é um detector de ionização de chama modificado especialmente sensível a compostos contendo nitrogênio e fósforo. É particularmente importante para as análises de medicamentos. Íons, como o NO_2^-, CN^- e PO_2^-, produzidos por esses elementos, quando em contato com uma pérola de vidro contendo Rb_2SO_4, que se encontra na extremidade do queimador, dão origem à corrente que é medida. O N_2 proveniente do ar é inerte a este detector, e não interfere. A pérola de vidro deve ser periodicamente substituída, uma vez que o Rb_2SO_4 é consumido.

Um *detector de quimioluminescência de enxofre* mistura a exaustão proveniente de um detector de ionização de chama com O_3, produzindo SO_2 em um estado excitado, que emite luz, que é então detectada.

Detecção por Espectrometria de Massa e Monitoramento Seletivo de Reações

O *espectrômetro de massa*, tal como o que foi descrito na Seção 21-4, é o detector individual mais versátil. O *cromatograma reconstituído a partir de todos os íons* (Figura 21-16*a*) mostra todos os componentes de uma mistura. O espectro de massas de cada componente registrado, assim que ele é eluído da coluna, fornece uma identificação qualitativa. Alternativamente, o *monitoramento seletivo de íons* a um valor determinado de m/z (Figuras 21-16*b*-*h*) responde a um ou a uns poucos componentes de uma mistura. Como ele não responde a todos os componentes de uma amostra, o monitoramento seletivo de íons reduz a interferência devida à sobreposição de picos cromatográficos.

O *sinal* provém daquilo que desejamos determinar, e o *ruído* é a variação aleatória da resposta do instrumento. No *limite de detecção do sinal* (Seção 5-2) o sinal é três vezes maior do que o ruído. No *limite inferior de quantificação* a razão sinal/ruído é 10, que podemos determinar com precisão moderada.

A interferência é ainda mais reduzida e a **razão sinal/ruído** é expressivamente melhorada por uma poderosa técnica de espectrometria de massa denominada **monitoramento seletivo de reações.** A Figura 22-10 mostra um *espectrômetro de massas quadrupolar triplo*, no qual uma mistura de íons entra no quadrupolo Q1, que libera apenas um *íon precursor* selecionado para o segundo estágio, Q2. O segundo estágio deixa passar todos os íons com todas as massas para o terceiro estágio, Q3. Entretanto, enquanto está dentro de Q2, que é chamado

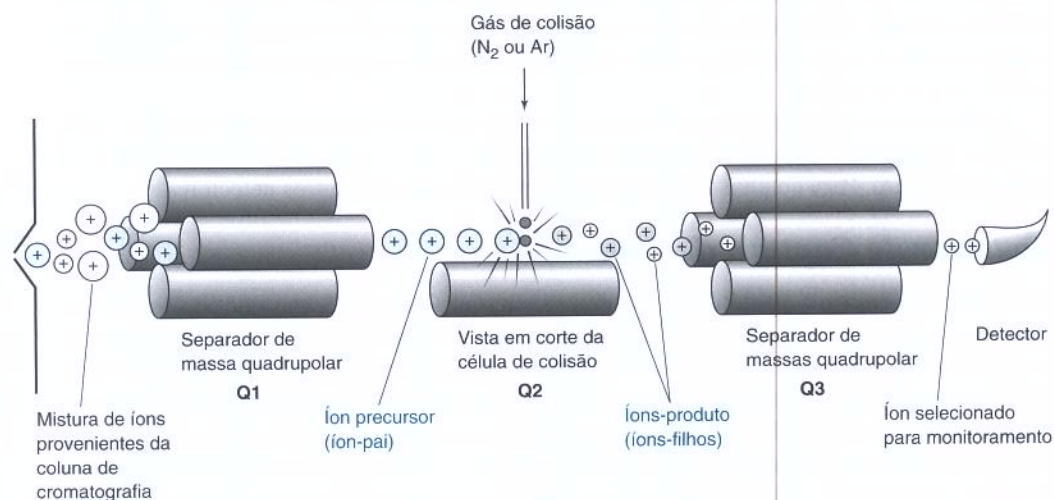



Figura 22-10 Princípio do monitoramento seletivo de reações.

de *célula de colisão*, o íon precursor colide com moléculas de N_2 ou Ar em uma pressão de ~10^{-8} a 10^{-6} bar e forma fragmentos chamados *íons produto*. O quadrupolo Q3 permite que somente determinados íons produto alcancem o detector.

O monitoramento seletivo de reações é extremamente seletivo para o analito de interesse. Por exemplo, podemos monitorar traços de cafeína em águas naturais para detectar contaminações devidas ao esgoto doméstico. O consumo médio diário de cafeína na Europa e na América do Norte é ~200–400 mg por pessoa, grande parte da qual vai parar no esgoto. Caso a cafeína aumente de teor na água de abastecimento urbano ela provavelmente é oriunda do esgoto. Para determinar a cafeína em níveis de partes por trilhão 1 L de água foi passado através de uma coluna contendo 10 mL de um leito constituído por poliestireno adsorvente, que retém a cafeína e um sem-número de compostos orgânicos. A cafeína e muitas outras substâncias foram então eluídas com solvente orgânico, secas e evaporadas a 0,1-1 mL. Neste procedimento de *extração em fase sólida* a cafeína foi *pré-concentrada* de um fator 10^3–10^4 antes da análise cromatográfica.

A Figura 22-11*a* mostra o espectro de massas da cafeína por impacto de elétrons. No monitoramento seletivo de reações o íon precursor m/z = 194 foi selecionado pelo quadrupolo Q1 na Figura 22-10, e o íon produto m/z = 109 foi selecionado por Q3 para detecção. Poucos compostos além da cafeína produzem o íon precursor m/z = 194, e seria raro para um deles produzir o íon produto m/z = 109 porque é improvável que eles quebrem produzindo os mesmos fragmentos como a cafeína. O cromatograma na Figura 22-11*b* mostra apenas um pico significativo, muito embora a concentração da cafeína seja de apenas 4 ng/L (partes por

Devido ao fato de empregar dois espectrômetros de massas em série, o monitoramento seletivo de reações é também chamado de *espectrometria de massa tandem*, *espectrometria de massa-espectrometria de massa* ou simplesmente *ms-ms*.

m/z 194 $\xrightarrow{-\ C_3H_3NO_2}$ $C_5H_7N_3^+$ m/z 109

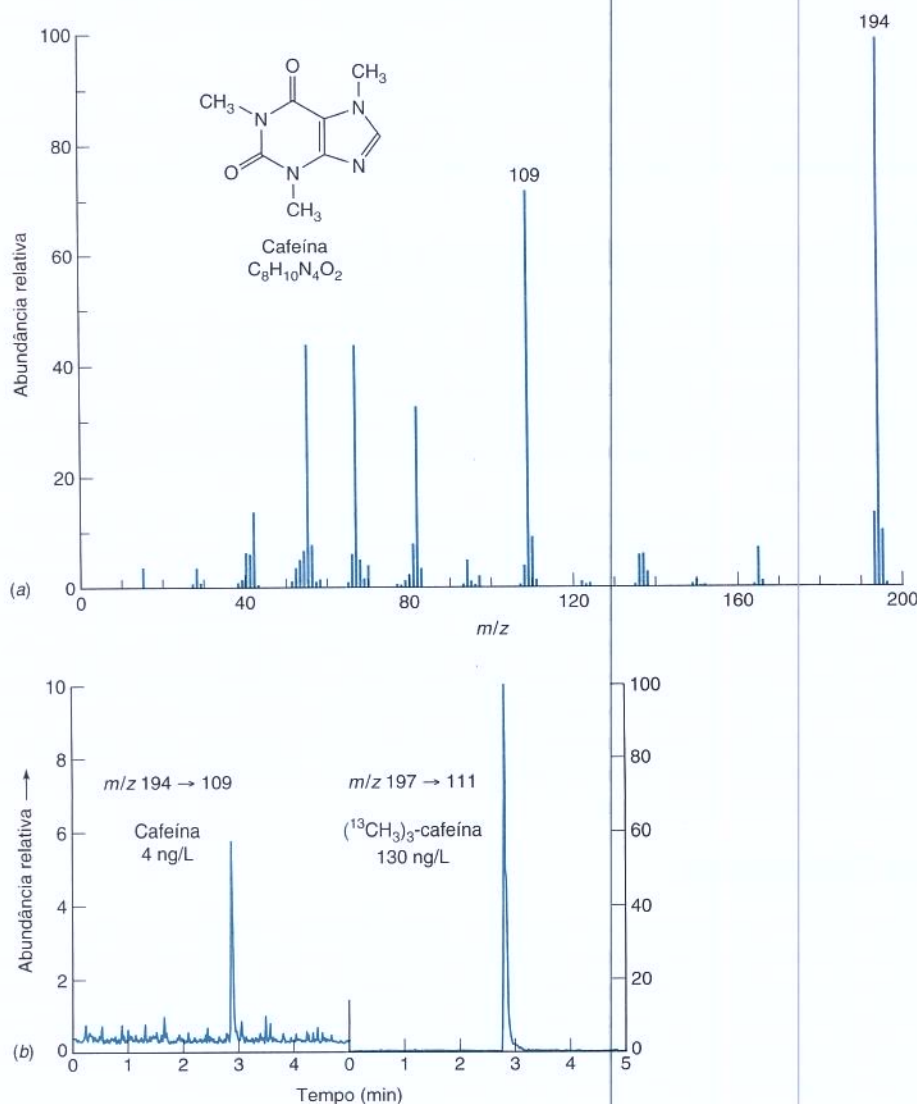
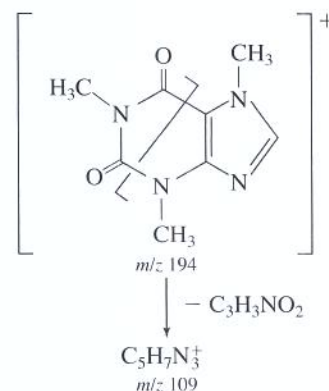



Figura 22-11 (*a*) Espectro de massa da cafeína por impacto de elétrons. [De NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database.] (*b*) Cromatografia a gás por monitoramento seletivo de reações da água coletada a 5 m abaixo da superfície do Mar Mediterrâneo contendo 4 ng de cafeína por litro. [De I. J. Buerge, T. Poiger, M. D. Müller e H.-R. Buser, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 691.]

trilhão) na amostra de água e, indiscutivelmente, muitos outros compostos se acham presentes em concentrações mais elevadas.

Para a análise quantitativa, $^{13}C_3$-cafeína foi injetada na amostra inicial de água como *padrão interno*. A molécula isotópica elui ao mesmo tempo que a cafeína ordinária, mas ambas são detectadas separadamente pelo monitoramento seletivo de reações. O padrão interno é detectado pelo seu íon precursor em m/z 197 e pelo íon produto em m/z 111. O artigo citado na Figura 22-11 relatou que 1%-4% da cafeína descartada pela população na área de captação de um lago suíço entrou no lago. A maior parte da cafeína aparentemente entrou no lago durante períodos chuvosos, quando a capacidade das plantas de tratamento de efluentes foi ultrapassada e o esgoto fluiu diretamente para o lago.

Pergunte a Você Mesmo

22-A. **(a)** Qual é a vantagem da programação de temperatura na cromatografia a gás?
(b) Qual é a vantagem de uma coluna capilar sobre uma coluna empacotada? Qual das colunas capilares, estreita ou larga, fornece a maior resolução? Qual é a vantagem de uma coluna empacotada sobre uma coluna capilar?
(c) Por que o H_2 e o He permitem vazões lineares mais rápidas na cromatografia a gás que o N_2, sem perda da eficiência da coluna (veja a Figura 21-9)?
(d) Quando você usaria a injeção com divisão de fluxo, a injeção sem divisão de fluxo ou a injeção direta na coluna?
(e) Para que tipos de analitos os detectores seguintes são sensíveis? **(i)** ionização de chama; **(ii)** condutividade térmica; **(iii)** captura de elétrons; **(iv)** fotometria de chama; **(v)** chama alcalina; **(vi)** quimioluminescência de enxofre; **(vii)** espectrômetro de massa?
(f) Que informação é mostrada em um cromatograma reconstituído a partir de todos os íons por monitoramento seletivo de íons e por monitoramento seletivo de reações. Que técnica é a mais seletiva e que técnica é a menos seletiva? Justifique suas respostas.

22-2 Cromatografia Líquida Clássica

A cromatografia moderna evoluiu a partir do experimento na Figura 21-1, no qual a amostra é colocada no topo de uma coluna contendo uma fase estacionária e alimentada por gravidade. A próxima seção descreve a cromatografia líquida de alta eficiência, que usa colunas fechadas sob pressões elevadas, sendo hoje a forma mais comum de cromatografia líquida. Todavia, as colunas abertas são utilizadas para separações preparativas na bioquímica e nas sínteses químicas.

Existe uma arte em preparar colunas uniformes, aplicar amostras de maneira uniforme e obter bandas de eluição simétricas. A fase sólida estacionária é normalmente introduzida em uma coluna na forma de uma *lama* (uma mistura de sólido com líquido), derramando-se a mesma lentamente pelas paredes da coluna. Tenta-se evitar a formação de camadas distintas, que se formam quando se deixa a lama sedimentar antes da adição de novas porções. O solvente não deve ser deixado ficar abaixo do topo da fase estacionária, porque serão criados espaços preenchidos com ar e o perfil de fluxo será irregular. O solvente deve ser direta e suavemente introduzido pelas paredes da coluna. Em *hipótese alguma* se deve permitir que o solvente forme um canal dentro da fase estacionária (caminho preferencial). A resolução máxima implica uma vazão lenta.

Fase Estacionária

Na cromatografia de adsorção a *sílica* ($SiO_2 \cdot xH_2O$, também chamada de ácido silícico) é uma fase estacionária comum. Seus sítios de adsorção ativos são grupos Si—O—H (silanol), que são lentamente desativados por adsorção de umidade do ar. A sílica é ativada mediante aquecimento a 200°C para remoção da água. A *alumina* ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$) é o outro adsorvente comum. A cromatografia preparativa nos laboratórios de bioquímica é mais frequentemente baseada na exclusão molecular e na troca iônica, descritas no Capítulo 23.

Tabela 22-2 Séries eluotrópicas e comprimentos de onda de corte no ultravioleta para solventes usados na cromatografia de adsorção sobre sílica

Solvente	Força eluente (ε°)	Corte no ultravioleta (nm)
Pentano	0,00	190
Hexano	0,01	195
Heptano	0,01	200
Triclorotrifluoroetano	0,02	231
Tolueno	0,22	284
Clorofórmio	0,26	245
Diclorometano	0,30	233
Éter dietílico	0,43	215
Acetato de etila	0,48	256
Metil *t*-butil éter	0,48	210
Dioxano	0,51	215
Acetonitrila	0,52	190
Acetona	0,53	330
Tetraidrofurano	0,53	212
2-propanol	0,60	205
Metanol	0,70	205

O corte no ultravioleta é o comprimento de onda mínimo aproximado no qual os solutos podem ser detectados acima da absorvância ultravioleta forte do solvente. O corte no ultravioleta para a água é 190 nm.

FONTES: L. R. Snyder em *High-Performance Liquid Chromatography* (C. Horváth, ed.), vol. 3 (New York: Academic Press, 1983); *Burdick & Jackson Solvent Guide*, 3rd ed. (Muskegon, MI: Burdick & Jackson Laboratories, 1990).

Figura 22-12 As moléculas de solvente competem com as moléculas de soluto pelos sítios de ligação na fase estacionária. Quanto mais o solvente se ligar à fase estacionária, maior será a *força eluente* do solvente.

Solventes

Na *cromatografia de adsorção* as moléculas do solvente competem com as moléculas do soluto por sítios de adsorção na fase estacionária. *As capacidades relativas de diferentes solventes em eluir um determinado soluto da coluna são, praticamente independentes da natureza do soluto*. A eluição pode ser descrita como o deslocamento do soluto da fase estacionária pelo solvente (Figura 22-12).

Uma *série eluotrópica* ordena os solventes de acordo com suas capacidades relativas de deslocar solutos de um determinado adsorvente. A **força eluente** na Tabela 22-2 é uma medida da energia de adsorção do solvente, com o valor para o pentano definido como 0. Quanto mais polar o solvente, maior é a sua força eluente. Quanto maior a força eluente, mais rapidamente os solutos serão eluídos a partir da coluna.

Um *gradiente* (mudança regular) da força eluente é usada em muitas separações. Inicialmente, os solutos fracamente retidos são eluídos com um solvente de baixa força eluente. Então, um segundo solvente é misturado ao primeiro, seja em etapas discretas ou de forma contínua, para elevar a força eluente e eluir solutos mais fortemente adsorvidos. Uma pequena quantidade de um soluto polar aumenta notavelmente a força eluente de um solvente apolar.

O gradiente de eluição na cromatografia líquida é análogo à programação de temperatura na cromatografia gasosa. Para eluir os solutos mais fortemente retidos é necessária uma força eluente maior.

Pergunte a Você Mesmo

22-B. Por que as forças eluentes relativas dos solventes dependem pouco da natureza do soluto na cromatografia de adsorção?

22-3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A **cromatografia líquida de alta eficiência** (**CLAE**, cuja abreviatura em inglês é **HPLC – "High-Performance Liquid Chromatography"**), usa pressões elevadas para forçar a pas-

Figura 22-14 Esta coluna para cromatografia preparativa de volume 300 L pode purificar um quilograma de material. [Cortesia de Prochrom, Inc., Indianápolis, IN.]

Figura 22-13 Equipamento típico de laboratório para cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). [Cortesia de Rainin Instrument Co., Emeryville, CA.]

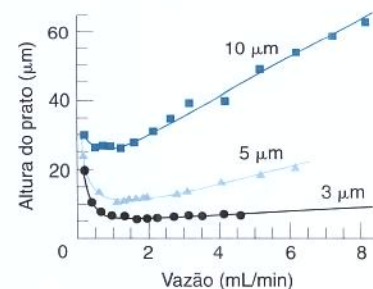
sagem do solvente através de colunas fechadas que contêm partículas de tamanho da ordem de micrômetros, capazes de proporcionar separações muito eficientes. O equipamento para a CLAE na Figura 22-13 emprega colunas com diâmetros de 1-5 mm e comprimentos entre 5 e 30 cm, fornecendo de 50.000 a 100.000 pratos por metro. Os componentes essenciais incluem um sistema de distribuição de solvente, uma válvula de injeção de amostra, um detector e um computador para controlar o sistema e apresentar os resultados. A coluna preparativa industrial na Figura 22-14 pode trabalhar com 1 kg de amostra.

PERGUNTA De acordo com a hierarquia das regras na Seção 21-2, se o diâmetro da coluna passar de 4 mm para 20 mm quão maior poderá ser a amostra para se obter a mesma resolução?

Sob condições otimizadas a resolução aumenta com a diminuição do tamanho das partículas da fase estacionária. Observe como os picos ficam muito mais finos na Figura 22-15 quando o tamanho da partícula é reduzido de 4 para 1,7 μm. A Figura 22-16 mostra como o decréscimo do tamanho da partícula reduz a altura ótima do prato e permite empregar uma vazão mais elevada com apenas um pequeno aumento na altura do prato. O preço que se paga por usar partículas pequenas é a resistência ao fluxo de solvente. Pressões de ~70–1.000 bar são necessárias para obter vazões de 0,5–5 mL/min. As partículas menores aumentam a resolução por permitir que o soluto se difunda em uma menor distância para se estabelecer o equilíbrio entre as fases estacionária e móvel. As partículas pequenas reduzem o coeficiente C na equação de van Deemter (Equação 21-7). As partículas pequenas também reduzem os caminhos de fluxo irregular (o termo A).

A diminuição do tamanho da partícula aumenta a resolução, mas requer alta pressão para obter uma vazão razoável.

Figura 22-15 (*a* e *b*) Cromatogramas de uma mesma amostra em corridas cromatográficas com as mesmas velocidades lineares em colunas de 5,0 cm de comprimento, empacotadas com sílica C_{18} de tamanhos de partícula diferentes. (*c*) Um solvente mais forte foi utilizado para eluir os solutos mais rapidamente da coluna do cromatograma *b*. [Y. Yang e C. C. Hodges, "Assay Transfer from HPLC to UPLC for Higher Analysis Throughput," *LCGC Supplement*, maio 2005, p. 31.]

Figura 22-16 Altura do prato em função da vazão para fases estacionárias com partícula de tamanhos igual a 10, 5 e 3 μm. As partículas menores fornecem uma altura ótima de prato menor, consequentemente os picos cromatográficos produzidos são mais finos. Os tamanhos de partícula de 5 ou 3 μm são usados de modo rotineiro. Estritamente falando, a comparação deve ser feita com base na *vazão linear* (cm/min) e não *na vazão volumétrica* (mL/min). Entretanto, todas as colunas neste exemplo têm o mesmo diâmetro, de modo que a vazão volumétrica é proporcional à vazão linear. [Cortesia de Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT.]

Fase Estacionária

A cromatografia de fase normal emprega uma fase estacionária polar e um solvente menos polar. *A força eluente aumenta pela adição de um solvente mais polar.* A **cromatografia de fase reversa** é o esquema mais usual, onde a fase estacionária é apolar ou fracamente polar e o solvente é mais polar. *A força eluente aumenta com a adição de um solvente menos polar.* Em geral, a força eluente aumenta quando a fase móvel se torna mais semelhante à fase estacionária. A cromatografia de fase reversa elimina a cauda dos picos (Figura 21-12*b*), oriunda da adsorção de compostos polares em sítios que podem adsorver fortemente esses solutos. A cromatografia de fase reversa também é relativamente insensível às impurezas polares (como a água) presentes no eluente.

Cromatografia de fase normal: fase estacionária polar e solvente menos polar.

Cromatografia de fase reversa: fase estacionária de baixa polaridade e solvente polar.

As *partículas microporosas* de sílica com diâmetros de 1,5-10 μm são o suporte sólido mais comum da fase estacionária. Essas partículas são permeáveis ao solvente e têm uma área superficial da ordem de 500 m² por grama de sílica. A adsorção do soluto ocorre diretamente na superfície da sílica.

Em geral a cromatografia de partição líquido-líquido é feita com uma **fase estacionária** covalentemente a grupos silanol na superfície da sílica.

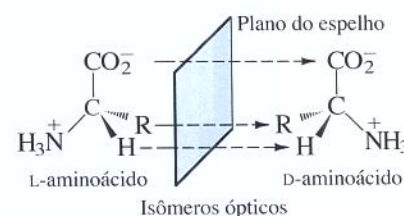
Partícula de sílica $Si-O-Si(CH_3)_2-R$

Fase estacionária quimicamente ligada

Fases polares quimicamente ligadas		Fases apolares quimicamente ligadas	
$R = (CH_2)_3NH_2$	amino	$R = (CH_2)_{17}CH_3$	octadecil
$R = (CH_2)_3C{\equiv}N$	ciano	$R = (CH_2)_7CH_3$	octil
$R = (CH_2)_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$	diol	$R = (CH_2)_3C_6H_5$	fenil

A fase estacionária de octadecil (C_{18}) é, sem dúvida, a mais utilizada na CLAE. A ligação Si—O—Si que une a fase estacionária à sílica é estável na faixa de pH 2-8. Eluentes fortemente ácidos ou básicos normalmente não podem ser utilizados com a sílica.

Isômeros ópticos, como os D- e L-aminoácidos, são compostos cujas estruturas são imagens especulares uma da outra, isto é, elas não podem ser superpostas. A maioria dos compostos com quatro grupos diferentes ligados a um carbono tetraédrico existe na forma de dois isômeros especulares (ópticos). Os isômeros ópticos podem ser separados por cromatografia com uma fase estacionária contendo apenas um isômero óptico quimicamente ligado (a coluna é denominada coluna *quiral*). A indústria farmacêutica busca separar isômeros ópticos de alguns medicamentos porque um isômero pode ser biologicamente ativo enquanto o outro é inativo ou tóxico. A Figura 22-17 mostra a separação de dois isômeros ópticos do medicamento anti-inflamatório Naproxeno.

Isômeros ópticos

A Coluna

As colunas para a cromatografia líquida de alta eficiência têm um custo elevado e se degradam com facilidade pela adsorção irreversível de impurezas provenientes da amostra e do solvente. Portanto, a entrada da coluna principal é protegida por uma pequena **pré-coluna** contendo a mesma fase estacionária presente na coluna principal (Figura 22-18). As substâncias que se ligariam irreversivelmente à coluna principal são então retidas pela pré-coluna, que é substituída periodicamente.

Como a coluna opera com pressão elevada, é necessária uma técnica especial para a injeção da amostra. A *válvula de injeção* na Figura 22-19 contém alças (em inglês *loop*) de amostragem de aço permutáveis, que mantêm fixos volumes de 2 a 1000 μL. Na posição de carregamento usamos uma seringa para lavar e preencher a alça com uma nova porção de amostra em pressão atmosférica. Quando se gira a válvula de 60° no sentido anti-horário o conteúdo da alça de amostragem é injetado sob alta pressão para dentro da coluna.

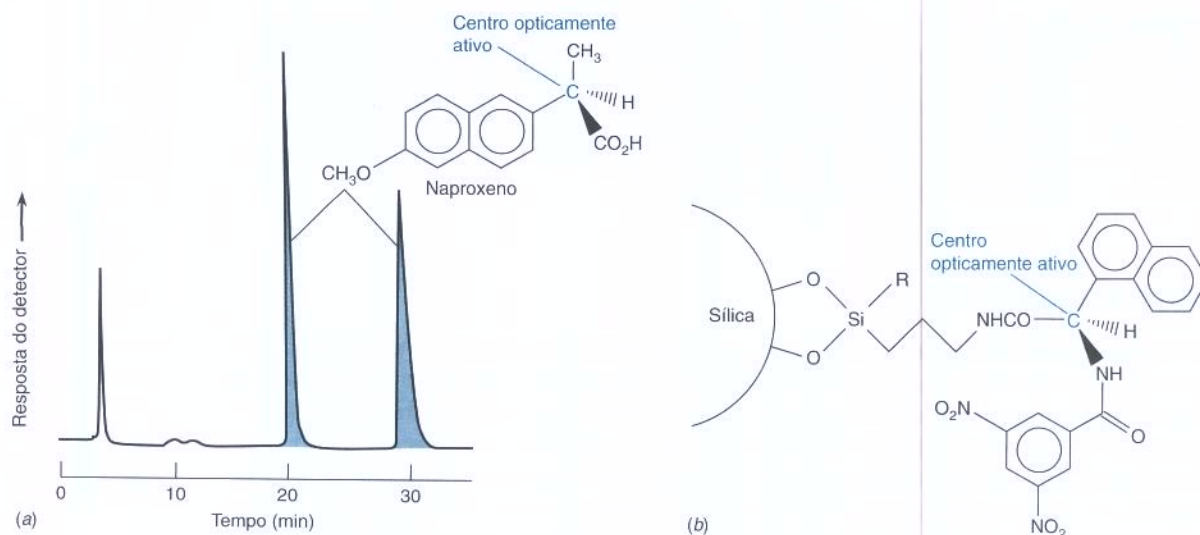



Figura 22-17 (*a*) Separação por CLAE dos dois isômeros ópticos (imagens especulares) do medicamento Naproxeno, por eluição com acetato de amônio 0,05 M em metanol. Naproxeno é o ingrediente ativo do remédio anti-inflamatório Aleve®. (*b*) Estrutura da fase estacionária quimicamente ligada. [Cortesia de Phenomenex, Torrance, CA.]

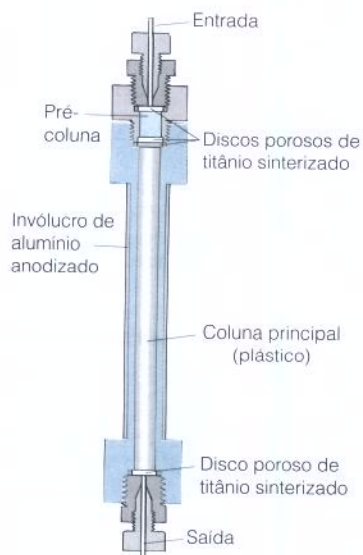



Figura 22-18 Coluna de CLAE com uma pré-coluna substituível para coletar as impurezas que são adsorvidas irreversivelmente. Discos de titânio sinterizado distribuem o líquido uniformemente sobre todo o diâmetro da coluna. [Cortesia de Upchurch Scientific, Oak Harbor, WA.]

As amostras, antes de serem injetadas, devem passar através de um filtro com 0,5-2 μm de porosidade para remover as partículas que, de outro modo, entupiriam o tubo e danificariam a bomba. Na cromatografia líquida emprega-se uma seringa cuja agulha é *cega*, não a agulha pontuda como na cromatografia a gás. Deve haver um disco poroso (um filtro) de 0,5 μm entre a válvula de injeção ou o amostrador automático e a coluna cromatográfica, para conseguir uma proteção adicional contra pequenas partículas que podem danificar uma coluna de alto custo. Devem ser utilizados filtros em linha entre o reservatório do solvente e a bomba.

Solventes

A eluição com um único solvente ou com uma mistura de solventes de composição constante é denominada **eluição isocrática**. Se um solvente não discrimina adequadamente os componentes de uma mistura ou se o solvente não propicia uma eluição suficientemente rápida de todos os componentes, pode-se empregar a **eluição com gradiente**. Na eluição com gradiente

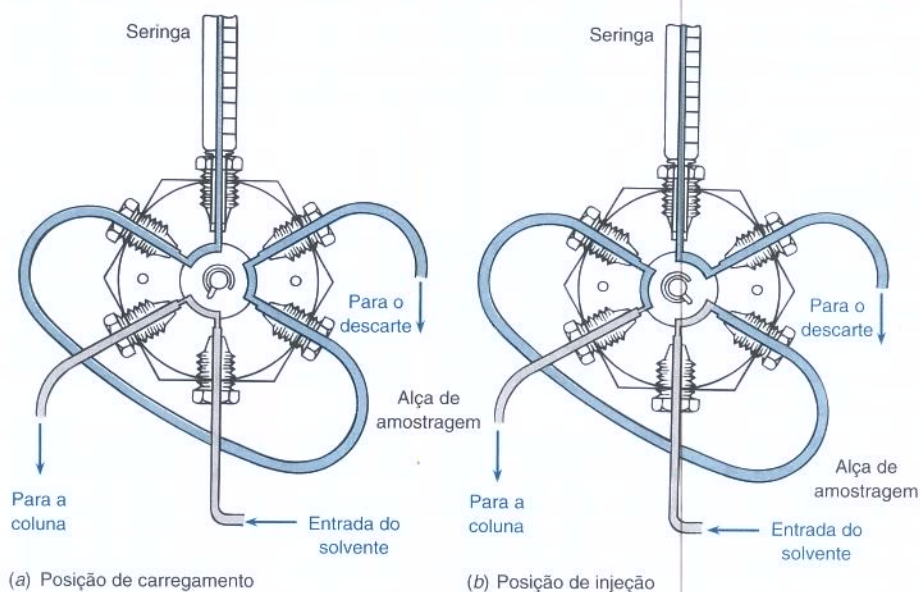



Figura 22-19 Válvula de injeção para CLAE. A alça de amostragem substituível é disponível em vários tamanhos de volume fixo.

o solvente é continuamente mudado do mais fraco ao mais forte em termos de força eluente, através da adição de mais solvente forte ao solvente fraco durante a cromatografia.

A Figura 22-20 mostra o efeito do aumento da força eluente na eluição *isocrática* de oito compostos a partir de uma coluna de fase reversa. Em uma separação de fase reversa, a força

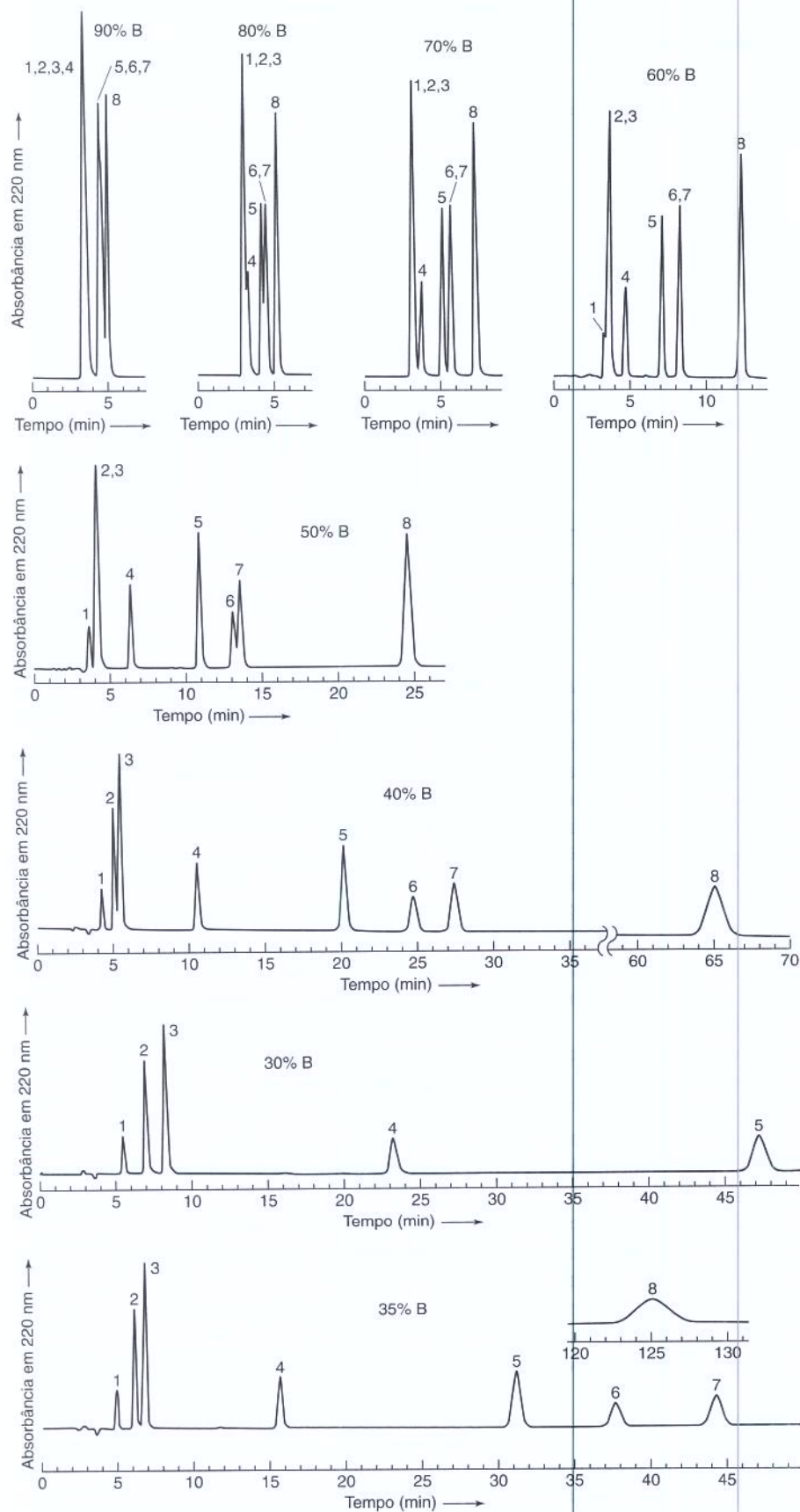
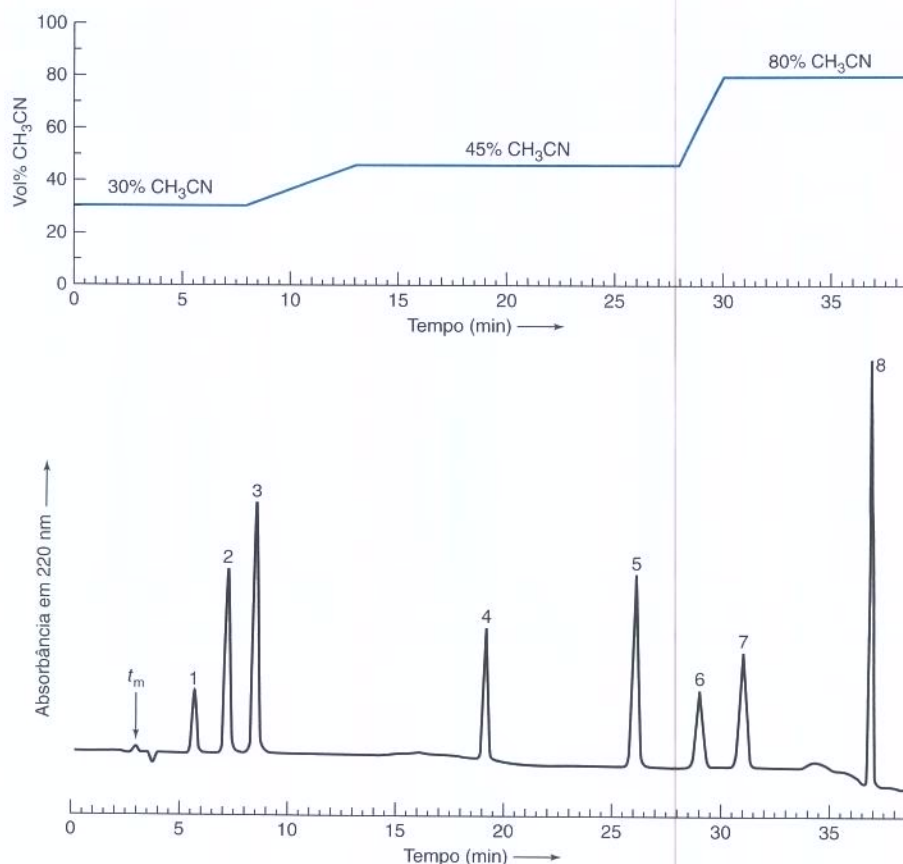



Figura 22-20 Separação isocrática por CLAE de uma mistura de compostos aromáticos a 1,0 mL/min em uma coluna Hypersil ODS (C_{18} sobre sílica de 5 μm) de 0,46 × 25 cm, à temperatura ambiente (~22°C): (1) álcool benzílico; (2) fenol; (3) 3'-4'-dimetoxiacetofenona; (4) benzoína; (5) benzoato de etila; (6) tolueno; (7) 2,6-dimetoxitolueno; (8) *o*-metoxibifenila. O eluente consistiu em um tampão aquoso (simbolizado por A) e acetonitrila (simbolizada por B). A notação "B 90%" no primeiro cromatograma significa A a 10% v/v e B a 90% v/v. O tampão continha KH_2PO_4 25 mM e azida de sódio 0,1 g/L, tendo sido ajustado o pH a 3,5 com HCl.

Figura 22-21 Eluição com gradiente da mesma mistura de compostos aromáticos da Figura 22-20, com a mesma coluna, vazão e solventes. O gráfico superior mostra um perfil de *gradiente segmentado*, assim denominado por ser dividido em diversos segmentos diferentes.

Para preparar uma mistura de um tampão aquoso com um solvente orgânico ajuste o pH do tampão ao valor desejado *antes* de misturá-lo com o solvente orgânico. Uma vez feita a mistura com o solvente orgânico o significado do "pH" não ficará bem definido.

do eluente aumenta quando o solvente se torna *menos* polar. O primeiro cromatograma (no topo à esquerda) foi obtido com um solvente formado por acetonitrila a 90% em volume e tampão aquoso a 10% em volume. A acetonitrila é um solvente orgânico menos polar do que a água. A acetonitrila tem uma alta força eluente, e todos os compostos são eluídos rapidamente. De fato, observamos apenas três picos devido à sobreposição. Normalmente chamamos o solvente aquoso de A e o solvente orgânico de B. O primeiro cromatograma foi obtido com B a 90%. Quando a força eluente é *reduzida* pela troca da composição do solvente para B a 80% há uma separação ligeiramente maior, e são observados cinco picos. Em B a 60%, começamos a ver um sexto pico. Em B a 40% existem oito picos distintos, mas os picos correspondentes aos compostos 2 e 3 não estão completamente resolvidos. Em B a 30% todos os picos estariam resolvidos, mas a separação é muito demorada. Retornando a B a 35% (cromatograma inferior), todos os picos são separados em cerca de 2 h (o que é ainda um tempo muito longo para certas aplicações).

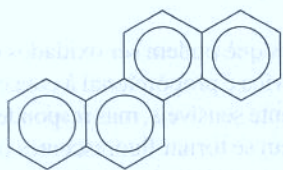
Baseado nas eluições isocráticas da Figura 22-20, o *gradiente* na Figura 22-21 foi selecionado para resolver todos os picos reduzindo o tempo de 2 horas para 38 minutos. Inicialmente, B a 30% passou em 8 min para separar os componentes 1, 2 e 3. A força eluente foi então aumentada gradativamente durante 5 min, até B a 45%, e foi mantida por 15 min para eluir os picos 4 e 5. Finalmente, o solvente foi trocado para B a 80%, durante 2 min, e mantido para eluir os últimos picos.

Para a CLAE solventes são de custo elevado, e a maioria dos solventes orgânicos tem um custo elevado para seu descarte de maneira ambientalmente correta. Para reduzir a geração de resíduos em separações isocráticas pode-se usar um dispositivo que descarta o solvente da coluna quando ele está contaminado por solutos, mas recicla o solvente puro que sai entre ou após os picos cromatográficos. O Boxe 22-1 descreve a utilização de água superaquecida como solvente ambientalmente correto (verde) para a cromatografia.

Figura 22-22 Caminho óptico em uma microcélula de fluxo de um detector espectrofotométrico. São comuns células que possuem um caminho óptico de 0,5 cm contendo apenas 10 μL de líquido.

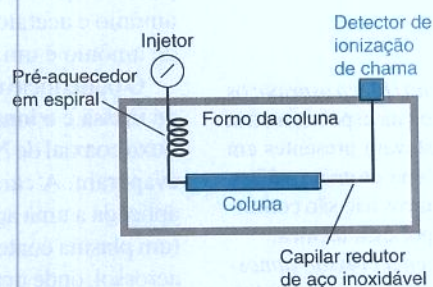
Detectores

Um **detector de ultravioleta** é o mais comum, com uma célula de fluxo como mostrado na Figura 22-22. Os sistemas simples usam a emissão intensa de uma lâmpada de mercúrio em

Boxe 22-1 Uma Ideia "Verde": Água Superaquecida como Solvente para CLAE

A água é o solvente "verde" por excelência, mas normalmente não é adequada para solutos orgânicos apolares. Todavia, a temperaturas elevadas a polaridade da água diminui, e ela passa a se comportar como um solvente orgânico polar. A 225°C a água lembra o metanol em termos de polaridade. A solubilidade do criseno em água aumenta de um fator 10^5 quando a água é aquecida de 25 a 225°C.

O cromatograma na figura *a* mostra a separação de uma mistura de alcoóis empregando água superaquecida como solvente. Um gradiente de força eluente crescente foi obtido, elevando a temperatura de 140 para 180°C com uma velocidade de 7°C/min. A pressão usual na CLAE mantém a água na fase líquida (Figura *b*). Por exemplo, a 300°C a pressão de vapor da água é de 86 bar. A maioria das fases estacionárias baseadas em sílica não é estável em contato com a água acima de ~80-90°C, por isso empregou-se uma fase estacionária de poli(estireno-divinilbenzeno). Outras fases estacionárias adequadas para uso com água superaquecida compreendem o carbono poroso grafítico e a zircônia (ZrO_2).

A água superaquecida é compatível com o detector de ionização de chama. O detector mais útil na cromatografia a gás não pode ser usado na cromatografia líquida com solventes orgânicos, porque o detector responde aos solventes orgânicos.

(*a*) Separação por CLAE com gradiente de temperatura de alcoóis com água superaquecida e detector de ionização de chama. [De R. M. Smith, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *385*, 419.]

(*b*) Arranjo de uma CLAE. O capilar redutor de aço inoxidável com diâmetro interno de 57 μm mantém a pressão necessária para que a água superaquecida permaneça no estado líquido. [Adaptado de D. J. Miller e S. B. Hawthorne, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 623.]

254 nm. Os instrumentos mais versáteis utilizam uma lâmpada de deutério ou de xenônio e um monocromador, de modo que podemos escolher o comprimento de onda ótimo para os analitos. Em alguns sistemas o espectro de absorção no ultravioleta de cada soluto pode ser registrado com um espectrofotômetro com *conjunto de fotodiodos* (Figura 19-11) assim que ele é eluído. Obviamente, um detector de ultravioleta responde apenas a analitos que apresentam uma absorbância suficientemente intensa nessa região.

Um detector mais universal é o *detector de índice de refração*, mas seu limite de detecção é cerca de 1000 vezes menor que o do detector de ultravioleta e não é adequado para o caso de eluição com gradiente, pois a linha-base muda à medida que o solvente é modificado. Em geral, um soluto apresenta um índice de refração (capacidade de defletir um raio de luz) diferente do índice do solvente. O detector mede a refração de um raio de luz pelo eluato. Um *detector de espalhamento de luz por evaporação* é outro detector praticamente universal no qual o eluato é evaporado, produzindo um aerossol de partículas finas de solutos não voláteis que podem ser detectadas a partir do espalhamento da luz que provocam.

O *detector de aerossol carregado* é o mais novo e o mais sensível detector universal, e é compatível com a eluição com gradiente. Como no caso do espalhamento de luz por evaporação, o eluato evapora deixando um aerossol de soluto não volátil. As partículas finas são misturadas a uma corrente de íons N_2^+ formados em uma descarga de alta voltagem. O N_2^+ é adsorvido nas partículas de aerossol, dando a elas uma carga positiva. O N_2^+ não adsorvido

é separado do aerossol por um campo elétrico, e o aerossol carregado flui para um coletor. O cromatograma exibe a carga que chega ao coletor como uma função do tempo. A *faixa dinâmica* (Figura 5-1) abrange massas de ~5 ng a 10^5 ng. Massas iguais de analitos diferentes dão respostas iguais com uma variação de ~15%.

O *detector eletroquímico* na Figura 17-7 responde aos analitos que podem ser oxidados ou reduzidos em um eletrodo no qual o eluato passa. A corrente elétrica é proporcional à concentração do soluto. Os *detectores de fluorescência* são particularmente sensíveis, mas respondem somente aos analitos que fluorescem (Figura 19-20) ou que podem se tornar fluorescentes por *derivatização*. Um detector de fluorescência irradia o eluato em um comprimento de onda e mede a emissão em um comprimento de onda maior. A intensidade de emissão é proporcional à concentração do soluto.

Cromatografia Líquida-Espectrometria de Massa

Como na cromatografia a gás, o *espectrômetro de massa* é geralmente o detector mais poderoso na cromatografia líquida devido à possibilidade de realizar análises tanto qualitativas quanto quantitativas. O desafio na cromatografia líquida é separar o solvente do analito a fim de não sobrecarregar o sistema de vácuo do espectrômetro de massa. A técnica de **electrospray** (**eletronebulização**), mostrada na abertura deste capítulo, cria uma névoa fina onde o solvente evapora e deixa solutos iônicos na fase gasosa. Tampões não voláteis, como os fosfatos, não podem ser usados na detecção por espectrometria de massa porque eles entopem a entrada para o espectrômetro de massa. Para obter um pH ácido, tampões à base de formiato de amônio e acetato de amônio podem ser utilizados. No caso de um pH alcalino, o bicarbonato de amônio é um tampão volátil.

Eletronebulização (Electrospray): os íons observados na espectrometria de massa já estavam presentes em solução na coluna cromatográfica. Os analitos neutros não são convertidos em íons por essa técnica.

Ionização química à pressão atmosférica: novos íons, como o analito protonado, são gerados por ionização química.

O outro meio usual de introduzir o eluato de uma cromatografia líquida em um espectrômetro de massa é a **ionização química à pressão atmosférica** (Figura 22-23). O aquecimento e um fluxo coaxial de N_2 convertem a fase eluída em um aerossol fino, a partir do qual solvente e analito evaporam. A característica que distingue esta técnica é que uma alta diferença de potencial é aplicada a uma agulha de metal, posicionada no percurso do aerossol. Um efeito elétrico *corona* (um plasma contendo partículas carregadas) se forma em torno da agulha, injetando elétrons no aerossol, onde uma série de reações pode gerar tanto íons positivos como negativos. Os produtos iônicos comuns incluem analitos protonados (MH^+) e ânions M^-. A voltagem no espectrômetro de massa pode ser invertida para determinar tanto cátions como ânions.

Na eletronebulização (electrospray) e na ionização química à pressão atmosférica normalmente existe pouca fragmentação que permita obter informações estruturais. Todavia, em ambas as técnicas a diferença de potencial elétrico entre a placa de entrada e o cone seletor na Figura 22-23 pode ser variada para acelerar os íons que entram no separador de massas. Os íons que se movem rapidamente colidem com o gás N_2 existente no meio e se quebram em fragmentos menores que ajudam na identificação qualitativa. Esse processo, amplamente utilizado, é denominado *dissociação ativada por colisão*.

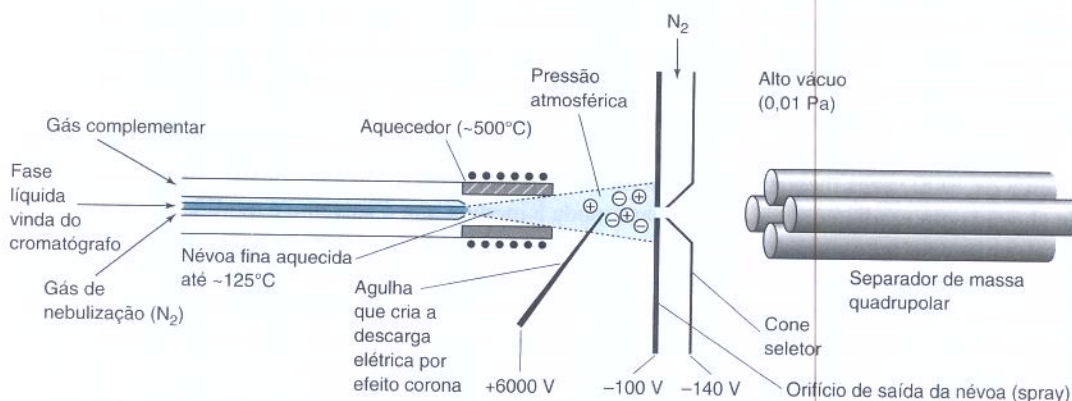



Figura 22-23 Interface de ionização química à pressão atmosférica entre uma coluna de cromatografia líquida e um espectrômetro de massa. Um aerossol é produzido pelo fluxo de gás de nebulização e pelo aquecedor. A descarga elétrica contínua a partir da agulha de efeito corona dá origem a íons gasosos a partir do analito. [Adaptado de E. C. Huang, T. Wachs, J. J. Conboy e J. D. Henion, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 713A.]

Pergunte a Você Mesmo

22-C. **(a)** Qual é a diferença entre a cromatografia de fase normal e a cromatografia de fase reversa?
(b) Qual é a diferença entre eluição isocrática e eluição com gradiente?
(c) Por que a força eluente aumenta na cromatografia de fase normal quando se adiciona um solvente mais polar?
(d) Por que a força eluente aumenta na cromatografia de fase reversa quando se adiciona um solvente menos polar?
(e) Qual é a finalidade de uma pré-coluna?
(f) Dentre as interfaces entre a cromatografia e a espectrometria de massa (eletronebulização e ionização química à pressão atmosférica), qual delas gera novos íons na fase gasosa e qual delas apenas introduz solutos preexistentes na solução na fase gasosa?

22-4 Preparo da Amostra para Cromatografia

Exemplo de derivatização: o álcool RCH_2OH é convertido a $RCH_2OSi(CH_3)_3$ para torná-lo mais volátil para a cromatografia a gás e produzir picos característicos na espectrometria de massa que ajudam na identificação.

O **preparo da amostra** é o processo de transformação de uma amostra em uma forma que é adequada para a análise. Esse processo pode envolver a extração do analito a partir de uma matriz complexa, a *pré-concentração* de analitos muito diluídos para se obter uma concentração suficientemente alta que possibilite a medida, a remoção ou o mascaramento das espécies interferentes, ou a transformação química (*derivatização*) do analito em uma forma mais conveniente ou mais fácil de ser detectada. A *microextração em fase sólida e a purga e o aprisionamento* são técnicas de preparação de amostra particularmente importantes para a cromatografia a gás. A *extração em fase sólida* é útil tanto para a cromatografia a gás como para a cromatografia líquida.

A **microextração de fase sólida** é um método simples de extrair compostos para a cromatografia a gás a partir de líquidos, do ar ou até mesmo de sedimentos sem a utilização de qualquer solvente. O componente principal é uma fibra de sílica fundida recoberta com um filme de espessura de 10 a 100 μm de uma fase estacionária líquida não volátil, semelhante àquela usada na cromatografia a gás. A Figura 22-24 mostra a fibra presa à base de uma seringa com uma agulha metálica fixa. A fibra pode se prolongar pela ponta da agulha ou ser recolhida para dentro da agulha. A Figura 22-25 demonstra o processo de exposição da fibra a uma amostra em solução (ou ao espaço gasoso acima do líquido) por um determinado intervalo de tempo, enquanto o meio é agitado e talvez aquecido. Somente uma fração do analito na amostra é extraída para a fibra.

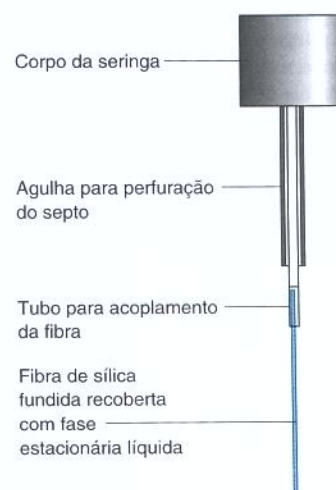



Figura 22-24 Seringa para microextração de fase sólida. A fibra de sílica fundida é recolhida para dentro da agulha de aço após a coleta da amostra e quando a seringa é usada para perfurar um septo.

Perfuração do septo da amostra com a agulha metálica
Exposição da fibra à solução, ou ao espaço gasoso acima do líquido, por um intervalo de tempo definido e sob agitação
Recolhimento da fibra e retirada da agulha
Perfuração do septo do cromatógrafo com a agulha metálica
Fibra exposta ao gás de arraste na região aquecida do injetor por um intervalo fixo de tempo (a coluna está fria)
Recolhimento da fibra e retirada da agulha

Figura 22-25 Amostragem por microextração de fase sólida e dessorção do analito a partir de uma fibra recoberta em um cromatógrafo a gás. [Adaptado do catálogo da Supelco Chromatography Products, Bellefonte, PA.]

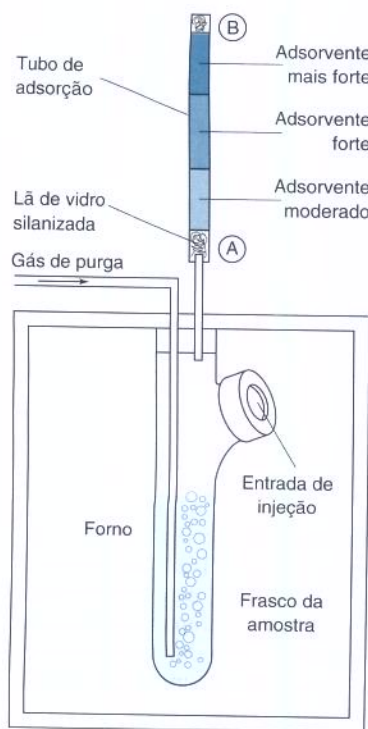



Figura 22-26 Dispositivo de purga e aprisionamento para a extração de substâncias voláteis de um líquido ou sólido através de uma corrente de gás. Você deve estabelecer o tempo e a temperatura necessários para remover 100% do analito da amostra em experimentos controlados à parte.

Após a amostragem a fibra é recolhida e a agulha é introduzida na entrada de um injetor estreito (0,7 mm de diâmetro interno) de um cromatógrafo a gás. O injetor mantém o analito dessorvido numa banda a mais estreita possível. A fibra é estendida até a parte quente do injetor, onde o analito é termicamente dessorvido da fibra por um tempo determinado no modo de operação sem divisão de fluxo. O analito dessorvido é *aprisionado a frio* (Seção 22-1) na cabeça da coluna, antes do início da cromatografia. A microextração em fase sólida pode ser adaptada para a cromatografia líquida por meio de um injetor especial no qual a fibra é lavada com um solvente forte.

A **purga e o aprisionamento** é um método para remoção de analitos voláteis de líquidos ou de sólidos (como, por exemplo, lençóis freáticos ou solos), concentrando os analitos e introduzindo-os em um cromatógrafo a gás. Ao contrário da microextração de fase sólida, que remove somente uma certa quantidade de analito da amostra, o objetivo na purga e aprisionamento é remover 100% do analito presente na amostra. A remoção quantitativa de analitos polares a partir de matrizes polares pode ser uma tarefa difícil.

A Figura 22-26 mostra um dispositivo para a determinação de componentes voláteis em bebidas. O gás de purga hélio é borbulhado no refrigerante, contido no frasco da amostra, por meio de uma agulha de aço. A amostra está aquecida a 50°C para facilitar a evaporação dos analitos. O gás de purga, que sai do frasco da amostra, passa por um tubo de adsorção contendo três camadas de compostos adsorventes, ordenados em uma sequência de adsorção cada vez maior. Por exemplo, o adsorvente moderado pode ser um fenilmetilpolisiloxano apolar, o adsorvente mais forte pode ser o polímero Tenax e, por fim, o adsorvente mais forte de todos pode ser constituído por peneiras moleculares de carbono.

Durante o processo de purga e aprisionamento o gás flui através do tubo adsorvente na Figura 22-26 da extremidade A até a extremidade B. Após purgar todo analito da amostra o fluxo de gás é invertido, indo de B para A, e a armadilha de aprisionamento é purgada a 25°C para remover o máximo possível de água ou de outro solvente dos adsorventes. A saída A do tubo de adsorção é então conectada à entrada de injeção de um cromatógrafo a gás, que opera no modo sem divisão de fluxo, e a armadilha de aprisionamento é aquecida a ~200°C. Os analitos dessorvidos fluem para dentro da coluna cromatográfica, onde são concentrados pelo aprisionamento a frio. Após a dessorção completa a partir da armadilha de aprisionamento, a coluna cromatográfica é aquecida para iniciar o processo de separação.

A **extração em fase sólida** utiliza a cromatografia líquida em fase sólida em uma coluna curta a fim de purificar parcialmente e *pré-concentrar* o analito. Por exemplo, na análise de *doping* de atletas a urina é passada em uma pequena coluna de sílica-C_{18}, que retém esteroides e muitos outros compostos orgânicos. As substâncias mais polares e as iônicas passam pela coluna e são removidas. Os compostos retidos são então removidos da coluna com um pequeno volume de hexano ou de acetato de etila. O solvente é evaporado e o resíduo é dissolvido no menor volume possível de solvente para introdução em uma coluna cromatográfica. Por meio de uma rotina similar, quantidades-traço de benzoilecgonina foram isolados de grandes volumes de água do Rio Pó, na Itália, para estimar o consumo de cocaína pela população que vive acima do ponto de amostragem (abertura do Capítulo 0).

A **limpeza da amostra** (em inglês, *sample cleanup*) refere-se à remoção de compostos indesejáveis de uma amostra que interferem na determinação do analito. Na análise de esteroides em urina as moléculas polares que não são retidas pela sílica-C_{18} passam diretamente pela coluna, sendo assim separadas dos esteroides.

Os **polímeros com impressão molecular** são o mais novo meio para a extração em fase sólida. Por exemplo, está disponível comercialmente um polímero com impressão molecular para a extração e a pré-concentração do antibiótico cloranfenicol a partir do leite. Esse antibiótico causa anemia aplástica, e suspeita-se que seja um agente cancerígeno. Por isso seu uso foi banido em animais nas fazendas da América do Norte e da Europa. Ele ainda é utilizado em vários lugares, razão pela qual certos alimentos são analisados quanto ao cloranfenicol. O polímero com impressão molecular é preparado pela polimerização das unidades monoméricas em presença do cloranfenicol (Figura 22-27). Para a extração do cloranfenicol a amostra de leite é centrifugada para separar as gorduras da fase aquosa, a qual é passada por um pequeno cartucho contendo o polímero com impressão molecular que foi previamente lavado com metanol e água. O polímero é, então, eluído com uma sequência de solventes que removem a maioria das moléculas absorvidas, mas não o cloranfenicol. O antibiótico é

NO_2
HO—H O
H—NHCCHCl$_2$
CH_2OH

Cloranfenicol
$C_{11}H_{12}N_2O_5Cl_2$

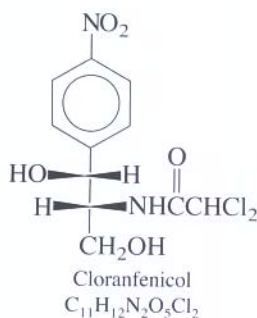
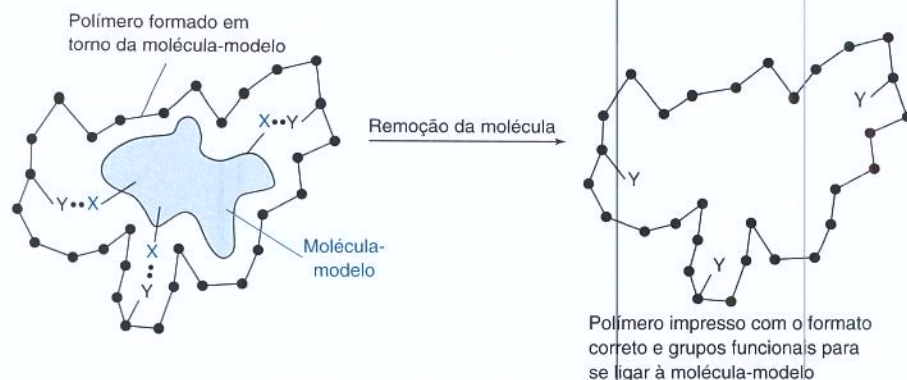



Figura 22-27 Um polímero com impressão molecular possui uma configuração de ligação para uma molécula específica.

finalmente removido com um pequeno volume de uma mistura metanol-ácido acético-água (89:1:10 vol/vol/vol). O eluato é evaporado à secura e dissolvido em 150 μL de uma fase móvel de CLAE para ser submetido à cromatografia com detecção por espectrometria de massa com monitoramento seletivo de íons.

Pergunte a Você Mesmo

22-D. **(a)** Por que é necessário usar o aprisionamento a frio na coluna na cromatografia a gás se a amostra é introduzida a partir de uma seringa para microextração em fase sólida ou a partir de um tubo de absorção de purga e aprisionamento?
(b) Qual é a finalidade da extração em fase sólida? Por que é vantajoso utilizar partículas grandes (50 μm) na extração em fase sólida e partículas pequenas (5 μm) para a cromatografia?
(c) Que tipo de limpeza da amostra é realizada pela extração em fase sólida na análise de esteroides em urina?
(d) O cloranfenicol, mostrado na Seção 22-4, é determinado por CLAE-eletronebulização-espectrometria de massa, observando-se picos negativos. O pico-base é em m/z = 321. O segundo pico mais intenso, com 60% da intensidade do pico-base, é em m/z = 323. Sugira uma fórmula molecular associada a cada um dos picos.

Termos Importantes

aprisionamento a frio
aprisionamento do solvente
cromatografia a gás
cromatografia de fase normal
cromatografia de fase reversa
cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)
detector de captura de elétrons
detector de condutividade térmica
detector de ionização de chama
detector de ultravioleta
eletronebulização (*electrospray*)
eluição com gradiente
eluição isocrática
extração em fase sólida
fase estacionária quimicamente ligada
força eluente
injeção com divisão de fluxo
injeção direta na coluna
injeção sem divisão de fluxo
ionização química à pressão atmosférica
limpeza da amostra
microextração de fase sólida
monitoramento seletivo de reações
polímero com impressão molecular
pré-coluna
preparação da amostra
programação de temperatura
purga e aprisionamento

Problemas

22-1. **(a)** Explique a diferença entre as colunas capilares de parede recoberta, de suporte recoberto e de camada porosa.
(b) Qual é a vantagem de uma fase estacionária que se encontra quimicamente ligada na cromatografia gasosa?
(c) Por que se utiliza gás complementar em alguns detectores na cromatografia a gás?
(d) Explique como funcionam o aprisionamento do solvente ou o aprisionamento a frio na injeção sem divisão de fluxo.

22-2. Explique por que a altura do prato aumenta em vazões **(a)** muito baixas e **(b)** muito elevadas na Figura 22-16. (*Sugestão*: veja a Seção 21-3.)

22-3. Por que o detector de condutividade térmica responde a todos os analitos exceto ao gás de arraste? Por que o detector de ionização de chama não é um detector universal?

22-4. Considere uma coluna capilar de cromatografia a gás de furo estreito (0,25 mm de diâmetro), com um filme de camada fina (0,10 μm) e 5000 pratos por metro. Considere também uma coluna de furo mais largo (0,53 mm de diâmetro), com um filme espesso (5,0 μm) e 1500 pratos por metro.

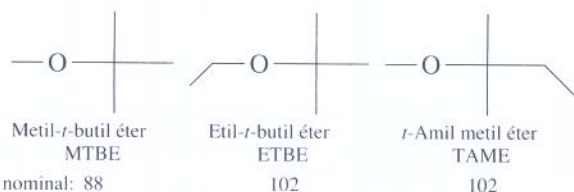
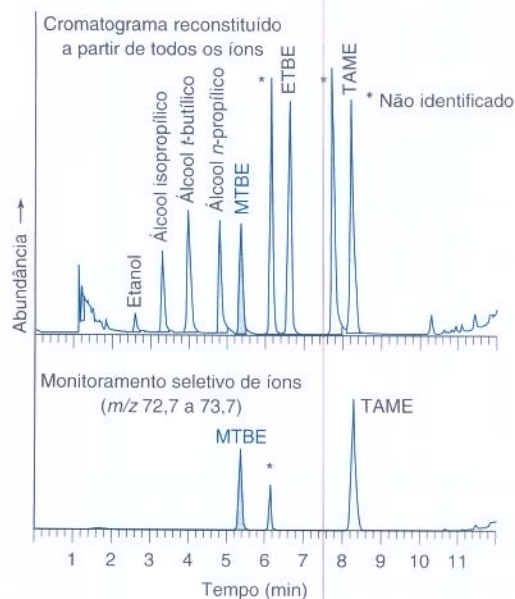
(a) Por que o filme de camada fina fornece mais pratos teóricos por metro que o filme espesso?

(b) A massa específica da fase estacionária é 1,0 g/mL. Qual a massa de fase estacionária em cada coluna em um comprimento equivalente a um prato teórico?

(c) Quantos nanogramas de analito podem ser injetados dentro de cada coluna, se a massa de analito não deve exceder 1,0% da massa da fase estacionária em um prato teórico?

22-5. O tempo de retenção ajustado (t_r') de um pico cromatográfico é definido como o tempo de retenção observado (t_r) menos o tempo de retenção de uma substância não retida. Muitas colunas para cromatografia a gás não retêm o metano, por isso adiciona-se um pouco dele a uma amostra para se obter um pico não retido. Desse modo, $t_r' = t_r - t(\text{metano})$. Numa eluição isotérmica de uma série homóloga de compostos (aqueles com estruturas semelhantes, mas que diferem entre si no número de grupos CH_2 presentes na cadeia), log t_r' é geralmente uma função linear do número de átomos de carbono. Sabe-se que um determinado composto é membro da família $(CH_3)_2CH(CH_2)_nCH_2OSi(CH_3)_3$. A partir dos tempos de retenção dados na tabela a seguir, construa um gráfico de log t_r' contra n. Use a função LINEST do Excel (Seção 4-7) para encontrar o valor dos coeficientes angular e linear da reta obtida pelo método dos mínimos quadrados que passa pelos três pontos conhecidos. A partir da equação da reta, calcule o valor de n na fórmula química.

$n = 7$	4,0 min	CH_4	1,1 min
$n = 8$	6,5 min	Composto desconhecido	42,5 min
$n = 14$	86,9 min		

22-6. O aditivo para gasolina metil *t*-butil éter (MTBE) tem contaminado lençóis freáticos desde o princípio de sua utilização, na última década do século XX. O MTBE pode ser determinado em níveis de partes por bilhão por microextração de fase sólida de uma amostra de água subterrânea à qual foi adicionada uma solução de NaCl (250 g/L) para reduzir a solubilidade do MTBE. Após a microextração os analitos são dessorvidos termicamente da fibra na entrada de um cromatógrafo a gás. Na figura anterior vemos um cromatograma reconstituído a partir de todos os íons e um cromatograma obtido por monitoramento seletivo de íons das substâncias que foram dessorvidas da fibra de extração.

(a) Qual a massa nominal que está sendo observada por monitoramento seletivo de íons? Por que observamos apenas três picos?

Cromatograma reconstituído a partir de todos os íons e monitoramento seletivo de íons de uma amostra obtida por microextração em fase sólida de água subterrânea. [De D. A. Cassada, Y. Zhang, D. D. Snow e R. F. Spalding, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 4654.]

(b) A seguir vemos uma lista dos picos principais para valores de $m/z = 50$ nos espectros de massas de ionização por impacto de elétrons. Sabendo-se que as substâncias MTBE e TAME têm um pico intenso em $m/z = 73$ e que não existe nenhum pico significativo para o ETBE em $m/z = 73$, sugira uma estrutura para o íon em $m/z = 73$. Sugira também uma estrutura para $m/z = 87$ para o ETBE e o TAME.

MTBE	ETBE	TAME
73	87	87
57	59	73
	57	71
		55

22-7. **(a)** No monitoramento seletivo de reações da cafeína na Figura 22-11 foi utilizada a transição $m/z = 194 \rightarrow m/z = 109$. Qual é a massa nominal do íon molecular da cafeína? Por que foi utilizada a transição $m/z = 197 \rightarrow m/z = 111$ para o padrão interno $(^{13}CH_3)_3$-cafeína?

(b) Por que a variante isotópica do analito é um excelente padrão interno?

(c) As intensidades relativas para a cafeína na Figura 22-11 são $m/z = 195/194 = 10,3\%$. Qual é a composição isotópica do íon em $m/z = 195$? Qual é a razão de intensidades esperada para $m/z = 195/194$? (*Sugestão:* veja a Equação 21-8.) (A razão observada é maior do que a razão esperada porque parte da intensidade em $m/z = 194$ não se refere ao íon molecular, mas ao íon vizinho em $m/z = 193$.)

22-8. Compostos aromáticos apolares foram separados por CLAE numa fase quimicamente ligada contendo grupos octadecil $[-(CH_2)_{17}-CH_3]$ ligados covalentemente a partículas de sílica. O eluente foi metanol a 65% v/v em água. Como seriam afetados os tempos de retenção se fosse usado como solvente metanol a 90%?

22-9. Solutos polares foram separados por CLAE numa fase quimicamente ligada contendo grupos substituintes polares diol [$-CH(OH)CH_2OH$]. Como seriam afetados os tempos de retenção se o eluente fosse mudado de acetonitrila a 40% v/v para 60% v/v em água? A acetonitrila ($CH_3C{\equiv}N$) é menos polar que a água.

22-10. A cromatografia de fase normal é normalmente conduzida com uma fase estacionária polar e uma mistura de solventes orgânicos. A força eluente é aumentada pela elevação da quantidade de solvente orgânico mais polar. A *cromatografia de fase normal aquosa*, também chamada de *cromatografia de interação hidrofílica*, é uma variante da cromatografia de fase normal na qual a fase móvel contém água (tipicamente < 30%) em um solvente orgânico polar. A retenção é descrita como a partição do analito entre a fase móvel e a fase aquosa adsorvida na fase estacionária. Para a eluição com gradiente, você aumentaria ou diminuiria o teor de água na fase móvel?

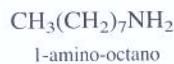
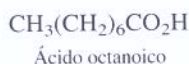
22-11. Desenhe as estruturas químicas de duas fases apolares e de duas fases polares quimicamente ligadas em CLAE. Comece com um átomo de silício na superfície de uma partícula de sílica.

22-12. (a) Por que é necessária alta pressão na CLAE?
(b) Por que a eficiência da cromatografia líquida aumenta (redução da altura do prato) quando o tamanho de partícula da fase estacionária diminui?

22-13. Uma coluna de CLAE com 15 cm de comprimento empacotada com partículas de 5,0 μm tem uma altura ótima de prato de 10,0 μm na Figura 22-16. Qual será a meia largura de um pico eluído em 10,0 minutos? Se o tamanho de partícula fosse 3 μm e a altura do prato 5,0 μm, qual seria a meia largura?

22-14. O ácido octanoico e o 1-amino-octano foram separados por CLAE em uma fase quimicamente ligada contendo grupos octadecil [$-(CH_2)_{17}-CH_3$]. O eluente foi metanol a 20% v/v em água cujo pH foi previamente ajustado a 3,0 com HCl.

$CH_3(CH_2)_6CO_2H$ — Ácido octanoico

$CH_3(CH_2)_7NH_2$ — 1-amino-octano

(a) Desenhe a forma predominante (neutra ou iônica) do ácido carboxílico e da amina em pH 3,0.
(b) Estabeleça qual o composto que se espera que seja eluído primeiro e por quê.

22-15. (a) Quando você tenta separar uma mistura desconhecida por cromatografia de fase reversa com acetonitrila 50% + água 50% os picos eluem entre 1 e 3 min, e se encontram muito próximos para poderem ser bem resolvidos para análise quantitativa. Você deve usar, na próxima corrida cromatográfica, uma concentração de acetonitrila maior ou menor?
(b) Suponha que você tenta separar uma mistura desconhecida por cromatografia de fase normal com uma mistura de hexano 50% + metil-*t*-butil éter 50% (que é mais polar que o hexano). Os picos estão muito próximos e são eluídos rapidamente. Você deve usar, na próxima corrida cromatográfica, uma concentração maior ou menor de hexano?

22-16. Após a otimização de uma eluição isocrática com vários solventes, o cromatograma apresenta uma resolução entre os dois picos mais próximos de 1,2. Como podemos aumentar a resolução sem mudar solventes ou o tipo de fase estacionária?

22-17. (a) Esboce um gráfico da equação de van Deemter (altura do prato *versus* vazão). Como seria a curva se o termo correspondente aos caminhos múltiplos fosse igual a 0? E se o termo de difusão longitudinal fosse 0? E se o termo do tempo de equilíbrio finito fosse 0?
(b) Explique por que a curva de van Deemter para partículas de 3 μm, na Figura 22-16, quase não varia em vazões altas. O que você pode dizer a respeito de cada um dos termos na equação de van Deemter para as partículas com 3 μm?

22-18. *Padrões internos.* Os compostos C e D produziram os seguintes resultados de CLAE:

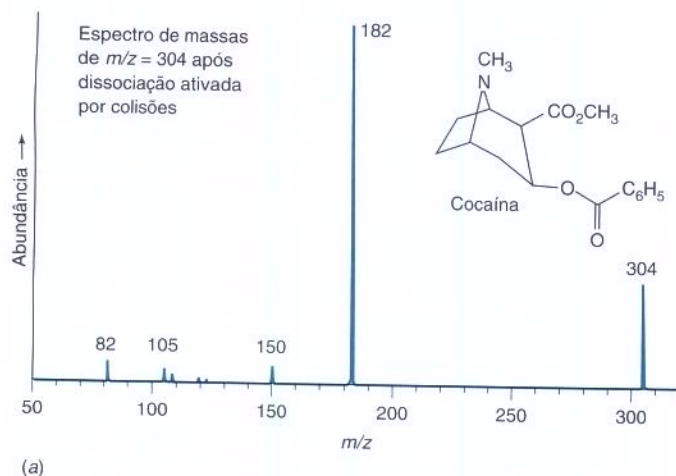
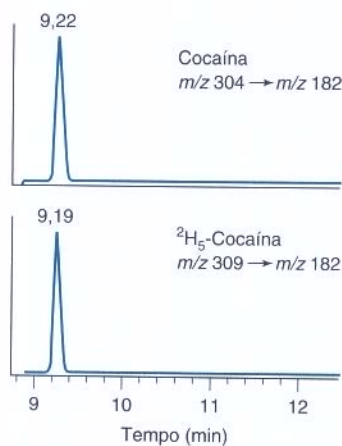
Composto	Concentração (mg/mL) na mistura	Área do pico (cm^2)
C	1,03	10,86
D	1,16	4,37

Uma solução foi preparada através da mistura de 12,49 mg de D com 10,00 mL de uma amostra desconhecida, contendo apenas C, e diluindo a mistura formada a 25,00 mL. Foram observadas áreas de picos de 5,97 e 6,38 cm^2 para C e D, respectivamente. Determine a concentração de C (mg/mL) na amostra desconhecida.

22-19. As partículas esféricas de sílica microporosa, usadas em cromatografia, têm massa específica de 2,2 g/mL, um diâmetro de 10 μm e uma área superficial de 300 m^2/g.
(a) O volume de uma partícula esférica é $4/3\pi r^3$, onde r é o raio. A massa da esfera é o volume × massa específica (= ml × g/mL). Quantas partículas existem em 1,0 g de sílica?
(b) A área superficial de uma esfera é $4\pi r^2$. Calcule a área superficial de 1,0 g de partículas sólidas esféricas de sílica.
(c) Através da comparação entre as áreas superficiais calculada e medida experimentalmente, o que você pode dizer a respeito da porosidade das partículas?

22-20. Eis um roteiro para lavagem de uma coluna de C_{18} e mudança da fase móvel. Explique o raciocínio em cada etapa.

1. Para remover solutos fortemente retidos, lave inicialmente a coluna com 5-10 vezes o seu volume com a fase móvel empregada mais recentemente (como água-acetonitrila 60 : 40), *sem* tampão, ou seja, substitua o tampão por água pura.
2. Então, lave com 10-20 volumes de um solvente forte (como água-acetonitrila 10 : 90).
3. Guarde a coluna sob o solvente forte.
4. Equilibre com 10-20 volumes da nova fase móvel tamponada desejada.
5. Use uma mistura-padrão para confirmar os tempos de retenção e o número de pratos.

22-21. *Cromatografia-espectrometria de massa.* O metabolismo da cocaína em ratos pode ser estudado injetando a droga e periodicamente retirando sangue para determinar o nível dos metabólitos por CLAE–espectrometria de massa. Para a análise quantitativa padrões internos marcados isotopicamente são misturados à amostra de sangue. O sangue é analisado por cromatografia de fase reversa, usando-se um eluente ácido e como detector um espectrômetro de massa por ionização química à pressão atmosférica. O espectro de massa dos produtos de dissociação ativada por colisões provenientes do íon positivo $m/z = 304$ é mostrado na figura *a* a seguir. O monitoramento seletivo de reações ($m/z = 304$ a partir do filtro de massas Q1 e $m/z = 182$ a partir de Q3 na Figura 22-10) produziu um único pico cromatográfico para a cocaína em 9,22 minutos (figura *b*). O padrão interno $^2H_5$-cocaína deu um único pico em 9,19 minutos para $m/z = 309(Q1) \rightarrow m/z = 182(Q3)$.

(*a*) Espectro de massa dos produtos de dissociação ativada por colisões provenientes do íon positivo $m/z = 304$ a partir do espectro de massa por ionização química a pressão atmosférica da cocaína. (*b*) Cromatogramas obtidos por monitoramento seletivo de reações. [De G. Singh, V. Arora, P. T. Fenn, B. Mets e A. Blair, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 2021.]

(a) Represente a estrutura do íon em $m/z = 304$ e sugira uma estrutura para o íon em $m/z = 182$.

(b) Os picos intensos, em $m/z = 182$ e em $m/z = 304$, não se encontram acompanhados de picos isotópicos em $m/z = 183$ e $m/z = 305$? Explique por quê.

(c) O plasma de rato é excessivamente complexo. Por que o cromatograma mostra apenas um único pico sem interferências?

(d) Dado que a $^2H_5$-cocaína tem apenas dois picos principais no espectro de massas, localizados em $m/z = 309$ e em $m/z = 182$, quais os átomos que são marcados com deutério?

(e) Explique como você usaria a $^2H_5$-cocaína para medir a cocaína no sangue.

22-22. Por que a injeção sem divisão de fluxo é usada quando preparamos a amostra por purga e aprisionamento?

22-23. Qual é o propósito da derivatização na cromatografia a gás? Dê um exemplo.

22-24. Explique como funciona a microextração de fase sólida. Por que é necessário o aprisionamento a frio durante a injeção com esta técnica? Será que todo o analito presente na amostra desconhecida é extraído pela fibra durante a microextração de fase sólida?

22-25. Por que um polímero com impressão molecular se liga seletivamente ao analito desejado?

22-26. Esse é um procedimento de um estudante para análise de nicotina em urina. Uma amostra de 1,00 mL do fluido biológico foi colocada em um frasco de 12 mL contendo 0,7 g de Na_2CO_3 em pó. Após a injeção de 5,00 μg do padrão interno 5-aminoquinolina o frasco foi vedado com septo de borracha de silicone recoberta com teflon. O frasco foi aquecido a 80°C por 20 min, quando uma agulha de microextração de fase sólida foi passada através do septo e deixada na atmosfera do interior do frasco por 5,00 min. A fibra foi recolhida e inserida num cromatógrafo a gás. As substâncias voláteis foram dessorvidas da fibra a 250°C por 9,5 min, na entrada de injeção, enquanto a coluna se encontrava a 60°C. A temperatura da coluna foi então elevada até 260°C a uma taxa de 25°C/min e o eluato foi monitorado por espectrometria de massa com monitoramento seletivo de íons em $m/z = 84$ para nicotina e $m/z = 144$ para o padrão interno. Os dados de calibração para repetições com misturas-padrão, executadas segundo o mesmo procedimento, são apresentados na tabela a seguir.

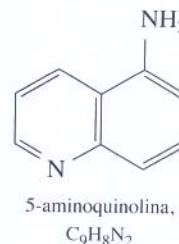
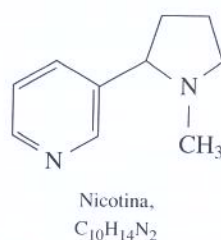
(a) Por que o frasco foi aquecido a 80°C antes e durante a extração?

(b) Por que a coluna cromatográfica foi mantida a 60°C durante a dessorção térmica da fibra de extração?

Nicotina na urina (μg/L)	Razão das áreas m/z 84/144
12	$0{,}05_6$, $0{,}05_9$
51	$0{,}40_2$, $0{,}39_1$
102	$0{,}68_4$, $0{,}66_9$
157	$1{,}01_1$, $1{,}06_3$
205	$1{,}27_8$, $1{,}35_5$

Baseado em E. A. Wittner, D. M. Klinger, X. Fan, M. Lam, D. T. Mathers e S. A. Mabury, *J. Chem. Ed.* **2002**, *79*, 1257.

(c) Sugira uma estrutura para o íon com $m/z = 84$ formado a partir da nicotina. Qual é o íon com $m/z = 144$ formado a partir do padrão interno 5-aminoquinolina?

Nicotina, $C_{10}H_{14}N_2$ — 5-aminoquinolina, $C_9H_8N_2$

(d) A urina de uma mulher adulta não fumante forneceu uma razão de áreas entre os íons $m/z = 84/144$ igual a 0,51 e 0,53 em análises replicadas. A urina de uma menina não fumante cujos pais são fumantes severos apresentou, para a mesma razão de áreas, os valores de 1,18 e 1,32. Determine a concentração de nicotina (μg/L) e a respectiva incerteza na urina de cada uma das pessoas.

Como Você Faria Isso?

22-27. O composto reserpina tem a fórmula $C_{33}H_{40}N_2O_9$, com uma massa nominal de 608 Da. Foram registrados os seguintes íons positivos em seus espectros de massas:

(i) Impacto de elétrons da reserpina na saída da coluna da cromatografia a gás.

(ii) Eletronebulização da reserpina na saída da coluna da cromatografia líquida.

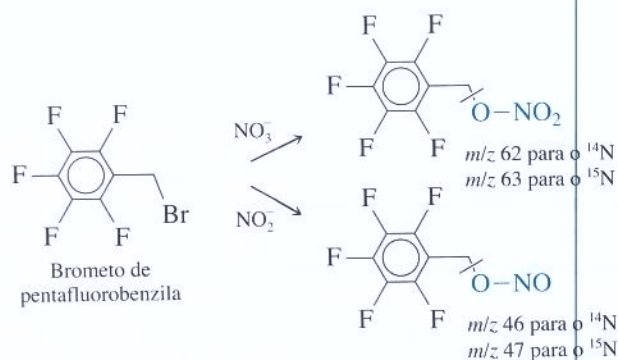
(iii) Eletronebulização seguida de espectroscopia de massas tandem. O pico-base em (ii) passou por uma célula de colisão, sendo obtida a varredura completa do espectro de massas dos fragmentos resultantes.

Seguem-se as descrições dos três espectros em ordem aleatória. A que técnica, (i), (ii) e (iii), corresponde cada uma das descrições? Justifique seu raciocínio.

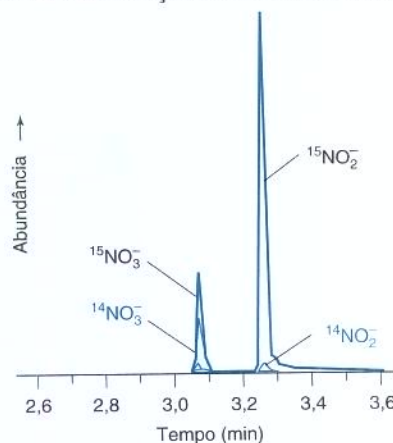
a. Pico-base em m/z = 609, com intensidade de 40% em m/z = 610. Não existem outros picos principais.
b. Pico-base em m/z = 195 com muitos outros picos significativos. Os dois picos de maior massa são m/z = 608 (19%) e m/z = 609 (6%). Não existe pico em m/z = 610.
c. Pico-base em m/z = 609, com nada significativo em m/z = 610. Existem vários picos significativos em baixos valores de m/z.

22-28. O óxido nítrico (NO) é um agente sinalizador da célula envolvido em numerosos processos fisiológicos, incluindo vasodilatação, inibição da coagulação e inflamação. Um método sensível de cromatografia a gás–espectrometria de massa foi desenvolvido para medir a concentração de dois metabólitos, os íons nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-), em fluidos biológicos. Padrões internos, $^{15}NO_2^-$ e $^{15}NO_3^-$, foram adicionados ao fluido nas concentrações de 80,0 e 800,0 μM, respectivamente. Os íons de ocorrência natural, $^{14}NO_2^-$ e $^{14}NO_3^-$, mais os padrões internos foram então convertidos em derivados voláteis em acetona aquosa:

Brometo de pentafluorobenzila $\xrightarrow{NO_3^-}$ derivado O–NO_2 (m/z 62 para o ^{14}N; m/z 63 para o ^{15}N)

Brometo de pentafluorobenzila $\xrightarrow{NO_2^-}$ derivado O–NO (m/z 46 para o ^{14}N; m/z 47 para o ^{15}N)

Como os fluidos biológicos são muito complexos, os derivados foram isolados inicialmente por cromatografia líquida de alta eficiência. Para análise quantitativa os picos da cromatografia líquida correspondentes aos dois produtos foram injetados em um cromatógrafo a gás, ionizados por ionização química de *íons negativos* (dando picos maiores para os íons NO_2^- e NO_3^-) e os produtos medidos por monitoramento seletivo de íons. Os resultados são mostrados na figura a seguir. Se os padrões internos contendo ^{15}N sofrem as mesmas reações e as mesmas separações na mesma velocidade que os analitos contendo ^{14}N, então as concentrações dos analitos são dadas simplesmente por

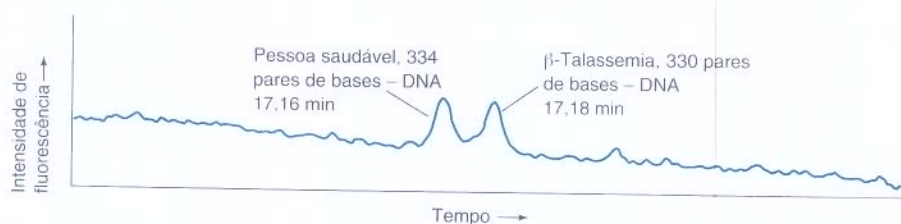
$$[^{14}NO_x^-] = [^{15}NO_x^-](R - R_{branco})$$

onde R é a razão entre as áreas dos picos que foram medidos (m/z = 46/47 para o nitrito e m/z = 62/63 para o nitrato) e R_{branco} é a mesma razão medida para um branco preparado com os mesmos tampões e reagentes sem a adição de nitrito ou nitrato. Na figura a seguir as razões entre as áreas dos picos são, m/z 46/47 = 0,062 e m/z = 62/63 = 0,538. As razões para o branco foram m/z = 46/47 = 0,040 e m/z = 62/63 = 0,058. Determine o valor das concentrações de nitrito e nitrato na urina.

Notas e Referências

1. D. J. Frederick, "John Fenn: Father of Electrospray Ionization," *Chemistry*, Winter 2003, p.13.
2. Exercícios instrutivos que complementam a experiência de laboratório em cromatografia podem ser encontrados em D. C. Stone, "Teaching Chromatography Using Virtual Laboratory Exercises," *J. Chem. Ed.* **2007**, *84*, 1448.

Leitura Complementar

L. R. Snyder, J. J. Kirkland, and J. L. Glajch, *Practical HPLC Method Development* (New York: Wiley, 1997).
L. R. Snyder and J. W. Dolan, *High-Performance Gradient Elution* (Hoboken, NJ: Wiley, 2007).
K. Grob, *Split and Splitless Injection for Quantitative Gas Chromatography* (New York: Wiley, 2001).
S. Kromidas, *Practical Problem Solving in HPLC* (New York: Wiley, 2000).
V. R. Meyer, *Practical High-Performance Liquid Chromatography*, 4th ed. (Chichester: Wiley, 2004).
T. Hanai and R. M. Smith, *HPLC: A Practical Guide* (New York: Springer Verlag, 1999).
V. R. Meyer, *Pitfalls and Errors of HPLC in Pictures* (New York: Wiley, 1998).
H. M. McNair and J. M. Miller, *Basic Gas Chromatography* (New York: Wiley, 1998).
R. Eksteen, P. Schoenmakers, and N. Miller, eds., *Handbook of HPLC* (New York: Marcel Dekker, 1998).
R. P. W. Scott, *Introduction to Analytical Gas Chromatography* (New York: Marcel Dekker, 1998).
U. D. Neue, *HPLC Columns: Theory, Technology, and Practice* (New York: Wiley, 1997).
W. Jennings, E. Mittlefehldt, and P. Stremple, *Analytical Gas Chromatography*, 2nd ed. (San Diego, CA: Academic Press, 1997).
R. L. Grob, *Modern Practice of Gas Chromatography* (New York: Wiley, 1995).
H.-J. Hübschmann, *Handbook of GC/MS: Fundamentals and Applications* (Weinheim: Wiley-VCH, 2001).
M. McMaster and C. McMaster, *GC/MS: A Practical User's Guide* (New York: Wiley, 1998).
W. M. A. Niessen, *Liquid Chromatography–Mass Spectrometry*, 3rd ed. (Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2006).
J. V. Hinshaw and L. S. Ettre, *Introduction to Open Tubular Gas Chromatography* (Cleveland, OH: Advanstar Communications, 1994).

Eletroforese Capilar em Medicina

Separação de fragmentos do DNA de uma pessoa saudável e de uma pessoa com β-talassemia. O DNA é separado de acordo com o tamanho pelo peneiramento através de óxido de polietileno a 1,5% p/p. O DNA maior emerge primeiro, conforme explicado no final da Seção 23-7. O corante brometo de etídio adicionado à amostra se torna fortemente fluorescente quando se liga ao DNA. A fluorescência induzida por laser faz com que a detecção do DNA seja possível. [De P.-L. Chang, I.-T. Kuo, T.-C. Chiu e H.-T. Chang, *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *379*, 404.]

A *eletroforese capilar* separa e mede íons com base nas suas diferentes velocidades de migração na presença de um campo elétrico. Existem métodos disponíveis para separar moléculas pequenas e macromoléculas. Uma pequena agulha presa a um capilar pode ser inserida em uma única célula para analisar volumes de picolitros. A eletroforese capilar é a principal ferramenta analítica que permite que o genoma humano seja sequenciado.

A eletroforese capilar pode ser usada no diagnóstico da talassemia (Boxe 13-1), uma doença genética. Um segmento específico do DNA de um paciente é amplificado pela reação em cadeia da polimerase para produzir 2^{15} cópias. O segmento é selecionado pela sequência do primer do DNA que é adicionado para iniciar o processo de amplificação. Depois da amplificação, a eletroforese capilar pode distinguir 334 pares de bases do DNA de uma pessoa saudável de 330 pares de bases do DNA de um paciente com talassemia.

CAPÍTULO 23

Métodos Cromatográficos e Eletroforese Capilar

A cromatografia líquida discutida no Capítulo 22 separa os solutos através dos mecanismos de *adsorção* e *partição*. Neste capítulo consideramos as separações através da cromatografia de *troca iônica*, da cromatografia de *exclusão molecular* e da cromatografia de *afinidade*, que foram ilustradas na Figura 21-2. Consideramos também a *eletroforese capilar*, que separa as espécies com base nas suas diferentes velocidades de migração na presença de um campo elétrico.

23-1 Cromatografia de Troca Iônica

A **cromatografia de troca iônica** é baseada na atração entre os íons do soluto e os sítios carregados da fase estacionária (Figura 21-2). Os **trocadores de ânions** (ou **trocadores aniônicos**) têm grupos carregados positivamente na fase estacionária que atraem ânions do soluto. Os **trocadores de cátions** (ou **trocadores catiônicos**) contêm sítios carregados negativamente que atraem os cátions do soluto.

Os trocadores de *ânions* contêm grupos *positivos* ligados quimicamente.

Os trocadores de *cátions* contêm grupos *negativos* ligados quimicamente.

A fase estacionária na cromatografia de troca iônica é geralmente uma resina, como a resina de poliestireno, que consiste em partículas amorfas (não cristalinas). O poliestireno se torna uma resina trocadora de cátions quando grupos sulfonato ($-SO_3^-$) ou grupos carboxilato ($-CO_2^-$) negativos são ligados aos anéis benzênicos (Figura 23-1). O poliestireno é um trocador de ânions se existirem grupos amônio ($-NR_3^+$). Ligações cruzadas (ligações covalentes) entre as cadeias de poliestireno na Figura 23-1 controlam os tamanhos dos poros através dos quais os solutos podem se difundir.

Partículas de *gel* são mais macias do que partículas de resina. Os trocadores de íons constituídos por géis de celulose e dextrano, que são polímeros do açúcar glicose, possuem tamanhos de poros maiores e densidades de carga menores. Géis são mais apropriados do que resinas para a troca iônica em sistemas contendo macromoléculas, como proteínas.

Figura 23-1 Estruturas das resinas de troca iônica de poliestireno. As *ligações cruzadas* são pontes covalentes entre as cadeias poliméricas.

Seletividade de Troca Iônica

Consideremos a competição entre os íons K^+ e Li^+ por sítios na resina de troca catiônica R^-:

$$R^-K^+ + Li^+ \rightleftharpoons R^-Li^+ + K^+ \qquad K = \frac{[R^-Li^+][K^+]}{[R^-K^+][Li^+]} \qquad (23\text{-}1)$$

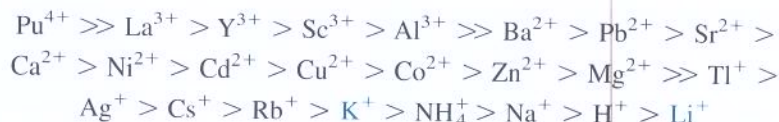
A constante de equilíbrio é chamada de *coeficiente de seletividade*, pois ela descreve as afinidades relativas da resina para o Li^+ e o K^+. As seletividades entre íons diferentes tendem a aumentar com a extensão das ligações cruzadas, pois o tamanho de poro da resina diminui com o aumento das ligações cruzadas.

$H^{\delta+}$ — $Li^+ \cdots O^{2\delta-}$ — $H^{\delta+}$

Atração eletrostática

O **raio hidratado** de um íon é o tamanho efetivo do íon mais sua camada de moléculas de água firmemente ligadas a ele. Essas moléculas são atraídas pela carga positiva ou negativa do íon. Espécies grandes, como o $Li(H_2O)_x^+$, não têm tanto acesso aos sítios na resina quanto íons menores, como, por exemplo, o $K(H_2O)_x^+$.

Quanto maior a carga dos íons, mais firmemente eles se ligam às resinas de troca iônica. Para íons de mesma carga, quanto maior o raio hidratado menos firmemente o íon está ligado. Uma ordem aproximada de seletividade para alguns cátions é a seguinte

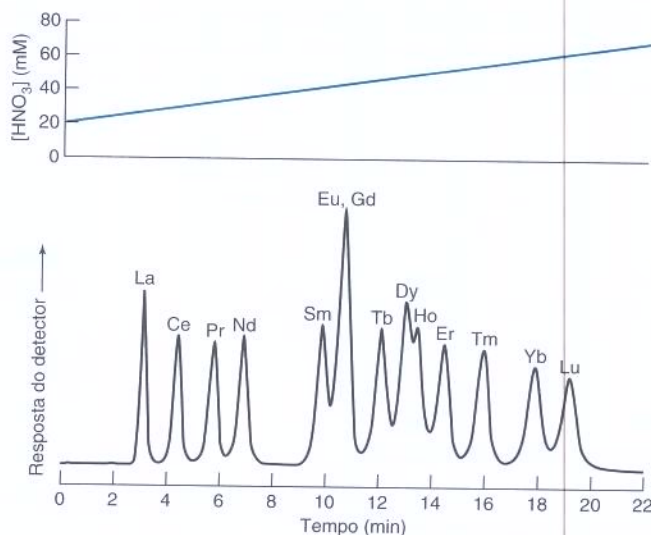
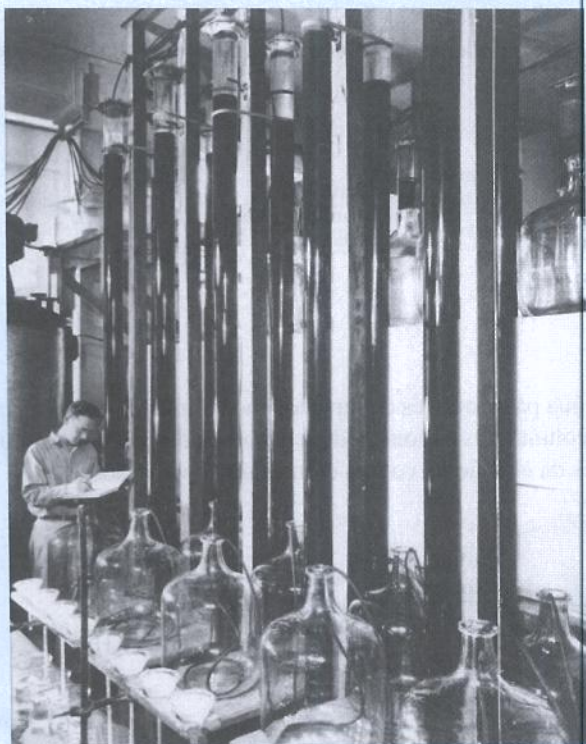
$$Pu^{4+} \gg La^{3+} > Y^{3+} > Sc^{3+} > Al^{3+} \gg Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} >$$
$$Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} \gg Tl^+ >$$
$$Ag^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$$

Um grande excesso de um íon deslocará outro íon da resina.

A Reação 23-1 pode ser deslocada em qualquer direção. A lavagem de uma coluna contendo K^+ com um excesso substancial de Li^+ promoverá a troca do íon K^+ pelo Li^+. Semelhantemente, a lavagem de uma coluna na forma Li^+ com excesso de K^+ irá converter a resina na forma K^+.

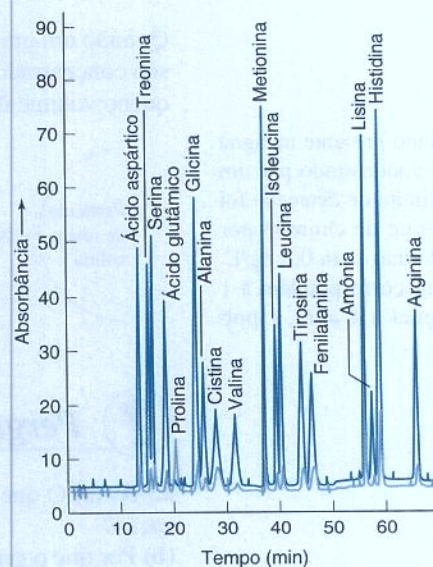
"Quantitativa" é o jargão dos químicos para "completa."

Um trocador de íons carregado com um determinado íon se ligará a pequenas quantidades de um outro íon de maneira aproximadamente quantitativa (completamente). Uma resina carregada com K^+ se ligará quantitativamente a pequenas quantidades de Li^+, mesmo que a seletividade seja maior para o K^+. A mesma resina se liga a grandes quantidades de Ni^{2+}, pois a seletividade para o Ni^{2+} é maior que para o K^+. Apesar de o Fe^{3+} se ligar à resina mais fortemente que o H^+, o Fe^{3+} pode ser removido quantitativamente da resina através de lavagem com excesso de ácido.

A *eluição por gradiente*, com o aumento da força iônica (concentração iônica) no eluente, é de grande valia na separação de um íon de outro íon por cromatografia de troca iônica. Na Figura 23-2 foi usado um gradiente de $[H^+]$ para separar cátions de lantanídeos (M^{3+}). Íons metálicos mais fortemente ligados requerem uma concentração maior de H^+ para serem eluídos. Um gradiente de força iônica é análogo a um gradiente de solvente na CLAE ou a um gradiente de temperatura na cromatografia a gás. O Boxe 23-1 mostra algumas aplicações da cromatografia de troca iônica.

Figura 23-2 Eluição de íons lantanídeo(III) a partir de uma resina de troca catiônica, utilizando-se um gradiente de H^+ (20 mM a 80 mM de HNO_3 durante 25 minutos) para retirar os cátions mais fortemente retidos. Quanto maior o número atômico do lantanídeo, menor o seu raio iônico e mais firmemente ele se liga aos grupos quelantes presentes na resina. Os lantanídeos foram detectados espectrofotometricamente pela reação com um reagente que se torna colorido após a eluição. [A partir de Y. Inoue, H. Kumagai, Y. Shimomura, T. Yokoyama e T. M. Suzuki, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 1517.]

Boxe 23-1 Aplicações de Troca Iônica

Colunas de troca iônica em escala preparativa usadas para separar terras raras para o Projeto Manhattan durante a Segunda Guerra Mundial. [Biblioteca da Universidade Estadual de Iowa – Departamento de Coleções Especiais.]

Na pressa de criar uma bomba atômica durante a Segunda Guerra Mundial, era necessário isolar quantidades significativas de elementos lantanídeos puros (elementos de terras raras de 57 a 71).[1] A figura a seguir mostra algumas das 12 colunas de troca iônica (10 cm de diâmetro × 3,0 m de comprimento) em uma planta-piloto na Faculdade Estadual de Iowa, EUA. Cada coluna levava várias *semanas* para separar uma mistura de 50 a 100 g de cloretos de terras raras.

Nos anos 1950, W. H. Stein e S. Moore realizaram um trabalho pioneiro no Instituto Rockfeller para entender a estrutura da enzima ribonuclease, pelo que eles ganharam o Premio Nobel de 1972. A necessidade contínua de medir aminoácidos levou-os a explorar a separação de aminoácidos por troca iônica.[2] Em 1950 seu projeto levou ao primeiro analisador de aminoácidos comercial automatizado – um avanço revolucionário para a bioquímica.

Cromatograma de troca iônica obtido com o analisador de aminoácidos modelo 121MB da Beckman-Spinco introduzido em 1969. Depois da separação os aminoácidos foram derivatizados com niidrina, formando produtos coloridos detectados por absorção no visível. [Cortesia de Beckman-Coulter, Fullerton, CA.]

O que É Água Deionizada?

A **água deionizada** é preparada passando-se a água por uma resina de troca aniônica carregada com OH^- e por uma resina de troca catiônica carregada com H^+. Suponha, por exemplo, que $Cu(NO_3)_2$ esteja presente na água. A resina de troca catiônica se liga ao Cu^{2+}, trocando-o por $2H^+$. A resina de troca aniônica se liga ao NO_3^-, trocando-o por OH^-. O H^+ e OH^- se combinam, de modo que o eluato é água pura:

$$\left.\begin{aligned} Cu^{2+} &\xrightarrow{\text{troca iônica de } H^+} 2H^+ \\ 2NO_3^- &\xrightarrow{\text{troca iônica de } OH^-} 2OH^- \end{aligned}\right\} 2H^+ + 2OH^- \longrightarrow H_2O \text{ pura}$$

Amaciantes de água para uso doméstico usam a troca iônica para substituir os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} da água "dura" pelo Na^+ (Boxe 13-3).

A carga é conservada durante a troca iônica. Um Cu^{2+} desloca $2H^+$ de uma coluna de troca catiônica. Três H^+ deslocam um Fe^{3+}. Um SO_4^{2-} desloca $2OH^-$ de uma coluna de troca aniônica.

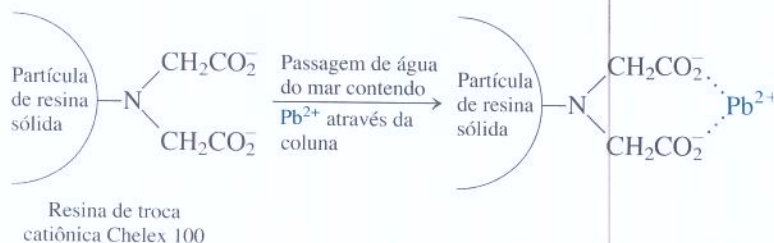
Pré-concentração

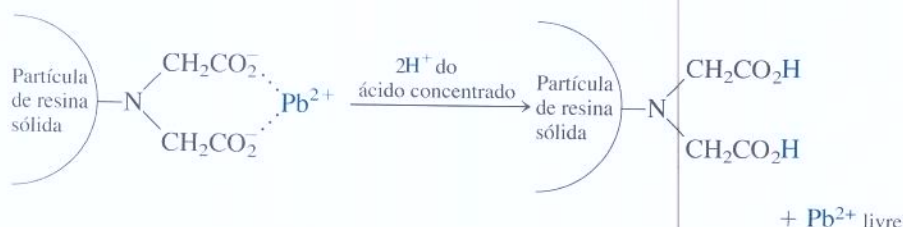
A medida em níveis extremamente baixos de analito é chamada de **análise de traço**. A análise de traço é especialmente importante para problemas ambientais onde substâncias prejudiciais à saúde, presentes em baixas concentrações, tais como o mercúrio em peixes, podem se tornar

concentradas ao longo de muitos anos em pessoas que se alimentam de grandes quantidades de peixes. Na análise de traço a concentração de analito pode ser tão baixa que não pode ser medida sem uma **pré-concentração**, um processo em que a concentração do analito aumenta antes da análise.

Metais presentes em águas naturais podem ser pré-concentrados com uma coluna de troca catiônica:

$$\text{Partícula de resina sólida}{-}N(CH_2CO_2^-)_2 \xrightarrow[\text{Pb}^{2+}\text{ através da coluna}]{\text{Passagem de água do mar contendo}} \text{Partícula de resina sólida}{-}N(CH_2CO_2^-)_2 \cdots Pb^{2+}$$

Resina de troca catiônica Chelex 100

Quando um grande volume de água passa através de um pequeno volume de resina os cátions são concentrados em pequenas colunas. Os cátions podem então ser deslocados para um pequeno volume de solução através da eluição da coluna com ácido concentrado:

$$\text{Partícula de resina sólida}{-}N(CH_2CO_2^-)_2 \cdots Pb^{2+} \xrightarrow{2H^+ \text{ do ácido concentrado}} \text{Partícula de resina sólida}{-}N(CH_2CO_2H)_2 + Pb^{2+} \text{ livre}$$

Quando o chumbo presente na água do mar foi pré-concentrado por um fator de 50, o limite de detecção foi reduzido de 15 ng de chumbo por litro de água do mar para 0,3 ng/L. Quantos gramas correspondem a 1 ng? 1ng/L é igual a 1 ppm, 1 ppb ou 1ppt?

Pergunte a Você Mesmo

23-A. **(a)** O que é água deionizada? Que tipos de impurezas não são removidas por deionização?
(b) Por que o gradiente de eluição é utilizado na Figura 23-2?
(c) Explique como é feita a pré-concentração de cátions com um trocador iônico. Por que o eluente, constituído de um ácido concentrado, tem que estar muito puro?

23-2 Cromatografia Iônica

A **cromatografia iônica** é uma versão de alto desempenho da cromatografia de troca iônica, com uma modificação importante que remove os íons eluentes antes da detecção dos íons do analito. A cromatografia iônica é o método ideal para a análise de ânions. Ela é usada na indústria de semicondutores para monitorar a presença de ânions e cátions em níveis de 0,1 ppb na água deionizada. A Figura 23-3 mostra um exemplo da cromatografia aniônica na análise química ambiental.

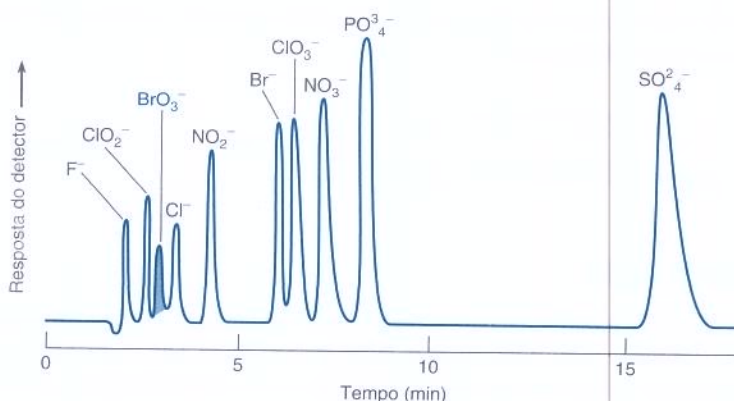



Figura 23-3 Conversão de um perigo humano em outro. A cloração da água potável converte alguns compostos orgânicos em cancerígenos potenciais, tais como $CHCl_3$. Para reduzir esse risco, o ozônio (O_3) substituiu o Cl_2 em alguns sistemas de purificação municipais nos Estados Unidos. Infelizmente, o O_3 transforma brometo (Br^-) em bromato (BrO_3^-), outro cancerígeno que tem que ser monitorado. A figura mostra uma separação cromatográfica aniônica de íons encontrados em água potável. Com a pré-concentração da água, o limite de detecção para o bromato é de ~2ppb. [De R. J. Joyce, *Am. Environ. Lab.*, Maio, 1994, p.1.]

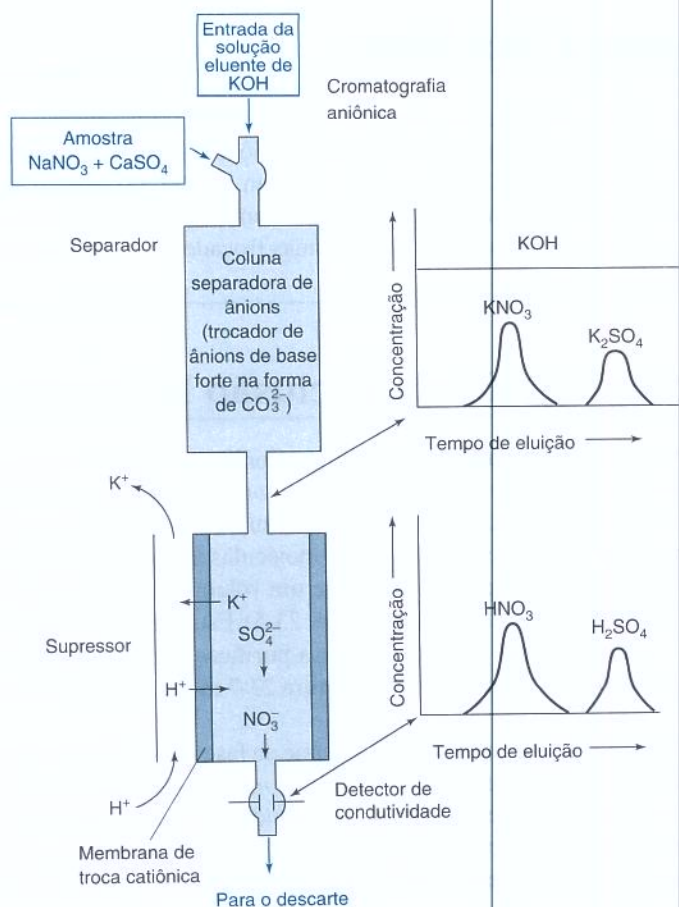



Figura 23-4 Cromatografia aniônica com supressão iônica.

Na cromatografia iônica os ânions são separados por troca iônica e detectados pelas suas condutividades elétricas. A condutividade do eletrólito no eluente é suficientemente alta para fazer com que seja difícil ou impossível detectar a variação da condutividade quando íons do analito são eluídos. Portanto, a principal característica da cromatografia com *supressão iônica* é a remoção do eletrólito indesejado antes da medida da condutividade.

Na Figura 23-4, uma amostra contendo $NaNO_3$ e $CaSO_4$ foi injetada em uma *coluna de separação*, que é uma coluna de troca aniônica com CO_3^{2-} nos sítios de troca aniônica. Após a eluição com KOH o NO_3^- e o SO_4^{2-} entram em equilíbrio com a resina e são deslocados lentamente pelo OH^-. Os cátions Na^+ e Ca^{2+} não ficam retidos, e simplesmente são eliminados por lavagem. Eventualmente, o KNO_3 e o Na_2SO_4 são eluídos da coluna de separação. Essas espécies não são facilmente detectáveis, pois o eluato contém KOH, cuja alta condutividade obscurece as condutividades dos analitos.

Para vencer esse problema passamos a solução por um *supressor*, um sistema onde os cátions são substituídos pelo H^+. Neste exemplo o H^+ troca com o K^+ através de uma membrana de troca catiônica no supressor. O H^+ se difunde a partir da alta concentração fora da membrana para a baixa concentração no interior da membrana. O íon K^+ se difunde a partir da alta concentração no interior para a baixa concentração fora. O K^+ fora da membrana é levado embora, de modo que sua concentração é sempre baixa fora da membrana. O resultado final é que o eluente KOH, que possui alta condutividade, é convertido em H_2O, que tem baixa condutividade. Quando o analito está presente são produzidos HNO_3 ou H_2SO_4, que possuem alta condutividade e são detectados. Sistemas automatizados geram eluente e supressor eletroliticamente. É necessário adicionar somente água deionizada para compensar a evaporação e permitir um sistema automático funcionando por um mês.

A coluna de separação separa os analitos, e a coluna de supressão substitui o eluente iônico por uma espécie não iônica.

Supressor eletrolítico para cromatografia aniônica. [Adaptado de Y. Liu, Z. Lu, C. Pohl, J. Madden e N. Shirakawa, *Am. Lab.* February 2007, p. 17.]

Pergunte a Você Mesmo

23-B. **(a)** O que fazem o separador e o supressor na cromatografia iônica?
(b) A supressão do eluente carbonato na cromatografia iônica é feita pela conversão em H_2CO_3, que tem baixa condutividade. O diagrama na margem mostra a operação de um supressor eletrolítico. Explique como ele funciona, prestando atenção à estequiometria das reações dos eletrodos. Por que este supressor utiliza membranas trocadoras catiônicas em vez de membranas trocadoras aniônicas?

23-3 Cromatografia de Exclusão Molecular

As moléculas grandes passam *mais rapidamente* através da coluna do que as moléculas menores.

Na **cromatografia de exclusão molecular** (também conhecida como *cromatografia de filtração em gel*, *cromatografia de permeação em gel* ou *cromatografia de exclusão por tamanho*) as moléculas são separadas de acordo com o seu tamanho. As moléculas pequenas penetram nos pequenos poros da fase estacionária, mas as moléculas maiores não (Figura 21-2). Como as moléculas pequenas têm que passar através de um volume efetivamente maior na coluna, as moléculas maiores são eluídas primeiro (Figura 23-5). Esta técnica é amplamente utilizada em bioquímica e na química de polímeros para a purificação de macromoléculas e para a medida de massa molecular (Figura 23-6). A Figura 23-7 mostra uma aplicação em química de materiais.

Na cromatografia de exclusão molecular o volume da fase móvel (o solvente) na coluna fora da fase estacionária é chamado geralmente de *volume morto* (ou *volume vazio*), V_0. Moléculas grandes que são excluídas da fase estacionária são eluídas no volume morto. O volume morto é determinado pela passagem através da coluna de uma molécula inerte que é muito grande para entrar nos poros. Normalmente é usado o corante azul de dextran (2×10^6 Da).

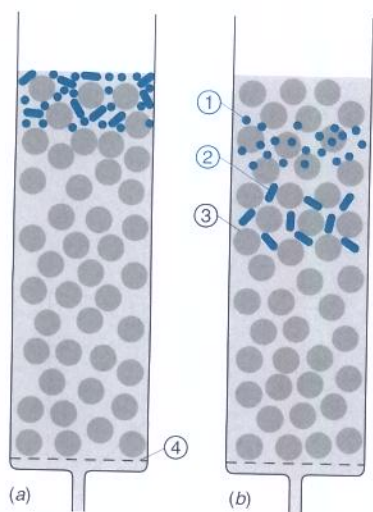



Figura 23-5 (*a*) Uma mistura de moléculas grandes e pequenas é aplicada ao topo de uma coluna de cromatografia de exclusão molecular. (*b*) As moléculas grandes não podem penetrar nos poros da fase estacionária, mas as moléculas pequenas conseguem fazer isso. Portanto, o volume disponível para as moléculas grandes é menor e elas se movem para o fim da coluna mais rapidamente.

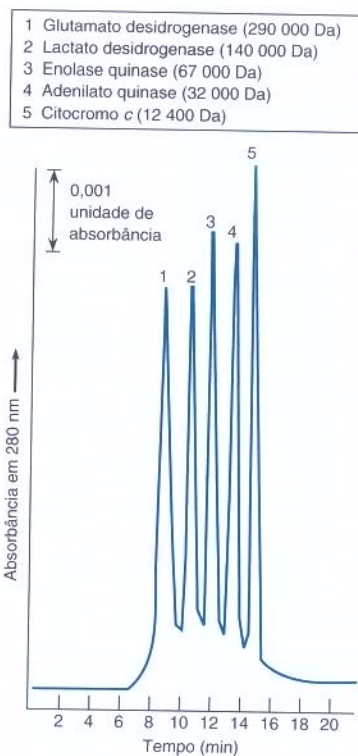



Figura 23-6 Separação de proteínas por cromatografia de exclusão molecular utilizando uma coluna TSK 3000SW. As massas moleculares maiores são eluídas primeiro. [Cortesia de Varian Associates, Palo Alto, CA.]

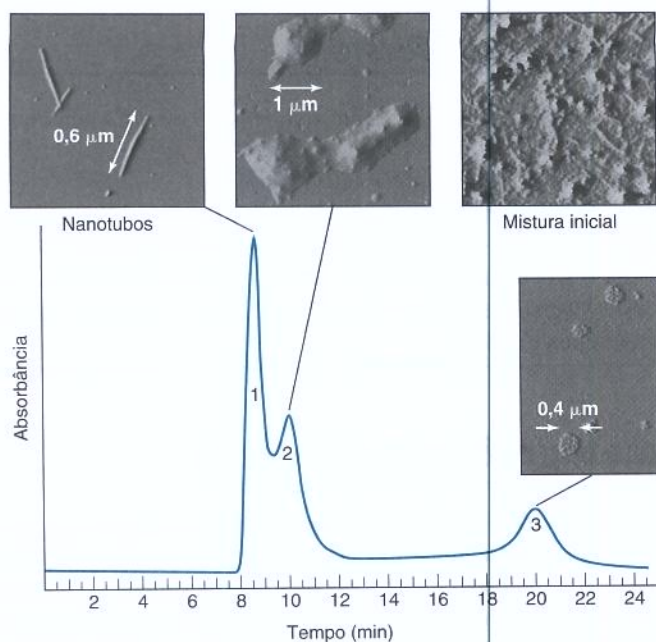



Figura 23-7 Purificação de nanotubos de carbono por cromatografia de exclusão molecular. Um arco elétrico é formado entre cilindros de grafite e produz produtos de carbono de tamanho nanométrico, incluindo tubos com uma resistência física extraordinária e possíveis de serem usados em dispositivos eletrônicos. A cromatografia de exclusão molecular separa nanotubos (fração 1) de outras formas de carbono nas frações 2 e 3. A fase estacionária é PLgel MIXED-A, uma resina de poliestireno-divinilbenzeno com tamanhos de poro correspondendo a uma faixa de massa molecular de 2 000 a 40 000 000 Da. As imagens do carbono em cada fração foram obtidas por microscopia de força atômica. [De B. Zao, H. Hu, S. Niyogi, M. E. Itkis, M. A. Hamon, P. Bhowmik, M. S. Meier e R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11673.]

Determinação da Massa Molecular

O **volume de retenção** é o volume da fase móvel necessário para eluir um determinado soluto da coluna. Cada fase estacionária tem uma faixa para a qual existe uma relação logarítmica entre a massa molecular e o volume de retenção. Podemos estimar a massa molecular de uma substância desconhecida comparando seu volume de retenção com os volumes de retenção de padrões. Para as proteínas é importante usar um eluente com uma força iônica suficientemente alta (como, por exemplo, NaCl 0,05 M) para eliminar a adsorção eletrostática do soluto em sítios ocasionalmente carregados no gel.

Exemplo Determinação da Massa Molecular por Filtração em Gel

Proteínas passaram através de uma coluna de filtração em gel e os seus volumes de retenção (V_r) foram medidos. Calcule a massa molecular (MM) da substância desconhecida.

Substância	V_r (mL)	Massa molecular	Log(massa molecular)
Azul de dextran 2000	17,7	2×10^6	6,301
Aldolase	35,6	158 000	5,199
Catalase	32,3	210 000	5,322
Ferritina	28,6	440 000	5,643
Tireoglobulina	25,1	669 000	5,825
Desconhecida	30,3	?	

Figura 23-8 Curva de calibração para estimar a massa molecular de uma proteína desconhecida por cromatografia de exclusão molecular.

SOLUÇÃO A Figura 23-8 representa graficamente V_r contra log(MM). Colocando o volume de retenção da substância desconhecida no ajuste por mínimos quadrados que foi feito dos cinco padrões de calibração, obtemos para a massa molecular da substância desconhecida:

$$V_r\,(\text{mL}) = -15{,}75[\log(\text{MM})] + 117{,}0$$
$$30{,}3 = -15{,}75[\log(\text{MM})] + 117{,}0$$
$$\Rightarrow \log(\text{MM}) = 5{,}505 \Rightarrow \text{MM} = 10^{5{,}505} = 320\ 000$$

Teste a Você Mesmo Qual é o volume de retenção esperado de uma proteína com uma massa molecular de 888 000? (**Resposta:** 23,3 mL)

Pergunte a Você Mesmo

23-C. Uma coluna de filtração em gel tem um raio (r) de 0,80 cm e um comprimento (l) de 20,0 cm.

(a) Calcule o volume total da coluna, que é igual a $\pi r^2 l$.

(b) Azul de dextran foi eluído em um volume de 18,2 mL. Que volume é ocupado pela fase estacionária mais o solvente no interior dos poros da fase estacionária?

(c) Admita que os poros ocupam 60,0% do volume da fase estacionária. Em que faixa de volume (de x mL para as maiores moléculas até y mL para as menores moléculas) se espera que todos os solutos sejam eluídos?

23-4 Cromatografia de Afinidade

A **cromatografia de afinidade** é usada para isolar um único composto a partir de uma mistura complexa. A técnica se fundamenta na ligação específica entre um composto e a fase estacionária (Figura 21-2). Quando a amostra passa pela coluna somente um soluto se liga à fase estacionária. Após uma lavagem da coluna, retirando todas as outras substâncias presentes, o soluto ligado é eluído mudando-se uma condição, como o pH ou a força iônica do meio, de modo a enfraquecer sua ligação com a fase estacionária. A cromatografia de afinidade é especialmente útil em bioquímica e é baseada nas interações específicas entre enzimas e substratos, anticorpos e antígenos ou receptores e hormônios.

A Figura 23-9 mostra o isolamento da proteína imunoglobulina G (IgG) por cromatografia de afinidade em uma coluna contendo a *proteína A* ligada covalentemente. A proteína A se liga a uma região específica da IgG em pH $\gtrsim$ 7,2. Quando uma mistura bruta, contendo IgG e outras proteínas, passou através da coluna em pH 7,6 todos os constituintes da mistura, exceto a IgG, foram eluídos durante 0,3 min. Após 1 min, o pH do eluente foi diminuído para 2,6 e a IgG foi eluída, em forma pura, em 1,3 min.

23-5 O que É Eletroforese Capilar?

Cátions são atraídos para o terminal negativo (o catodo). Ânions são atraídos para o terminal positivo (o anodo).

Eletroforese é a migração dos íons em um campo elétrico. Ânions são atraídos pelo anodo e cátions pelo catodo. Íons diferentes migram com velocidades diferentes. A **eletroforese capilar** é uma técnica de separação de alta resolução realizada com íons em solução em uma coluna capilar estreita. Uma modificação da técnica permite separar também analitos eletricamente neutros. A eletroforese capilar se aplica com igual facilidade à separação de macromoléculas, tais como proteínas e DNA, e pequenas espécies, tais como Na^+ e benzeno. Através da eletroforese capilar pode-se analisar o conteúdo de uma única célula.

A experiência típica na Figura 23-10 é caracterizada por um capilar de sílica (SiO_2) fundida, que tem 50 cm de comprimento e possui um diâmetro interno de 25 a 75 μm. Cada terminal do capilar é imerso em uma solução do *eletrólito secundário*. No início da experiência um terminal é mergulhado em um frasco de amostra e ~10 nL (nanolitros, 10^{-9}) de líquido são introduzidos pela aplicação de pressão ao frasco de amostra ou pela aplicação de um campo

Figura 23-9 Purificação do anticorpo monoclonal IgG por cromatografia de afinidade em uma coluna (4,6 mm de diâmetro × 5 cm de comprimento) contendo a proteína A ligada covalentemente ao suporte polimérico. As outras proteínas na amostra são eluídas de 0 a 0,3 minutos em pH 7,6. Quando o pH do eluente é diminuído para 2,6, a IgG é liberada da proteína A e emerge da coluna. [A partir de B. J. Compton e L. Kreilgaard, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1175A.]

Figura 23-10 Eletroforese capilar. A amostra é injetada pela elevação ou pela aplicação de pressão ao frasco de amostra ou pela aplicação de sucção na saída do capilar.

elétrico entre o frasco de amostra e a coluna. Depois que o capilar é colocado de volta na solução eletrolítica aplicam-se de 20-30 kV aos eletrodos para fazer com que os íons migrem no capilar. Íons diferentes migram com velocidades diferentes, de modo que eles se separam uns dos outros quando se deslocam através do capilar. Íons são detectados no interior do capilar próximo do final com um detector de absorbância ultravioleta ou um outro detector. O gráfico da resposta do detector contra o tempo na Figura 23-11 é chamado de *eletroferograma*. (Na cromatografia chamamos o mesmo gráfico de *cromatograma*.) A eletroforese capilar não é tão sensível quanto a cromatografia iônica, mas é mais sensível do que muitos eletrodos íon seletivos disponíveis atualmente.

O *eletrólito secundário*, também chamado de *tampão de corrida*, é a solução nos reservatórios dos eletrodos. Ele controla o pH e a composição iônica no capilar.

A eletroforese capilar pode fornecer bandas extremamente estreitas. Os três mecanismos de alargamento de banda na cromatografia são difusão longitudinal (*B* na equação de van Deemter 21-7), velocidade finita de transferência de massa entre as fases estacionária e móvel (*C* na equação de van Deemter) e caminhos múltiplos de fluxo em torno das partículas (*A* na equação de van Deemter). Uma coluna capilar aberta na cromatografia ou na eletroforese reduz o alargamento de banda (em relação ao de uma coluna empacotada) devido à elimina-

Quanto maior a carga do íon, mais rápido ele migra no campo elétrico. Quanto maior o tamanho do íon, mais lento ele migra.

Faixas de trabalho para análise de cloreto:

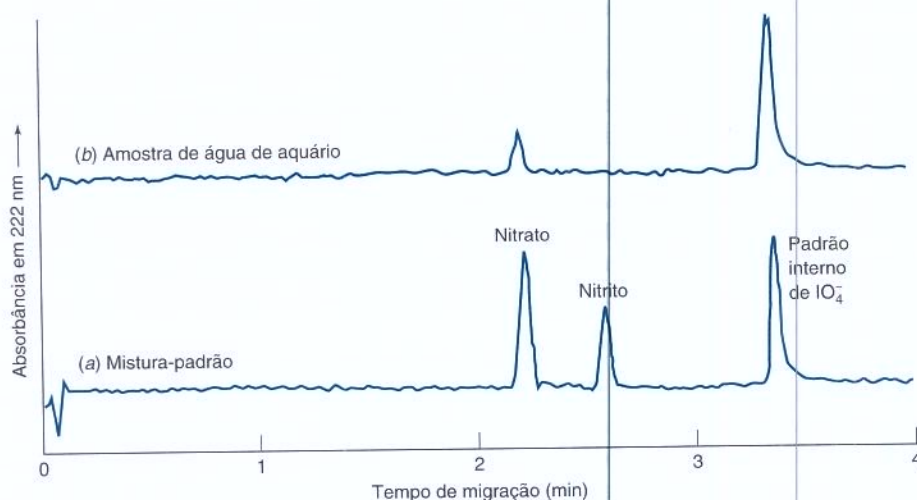
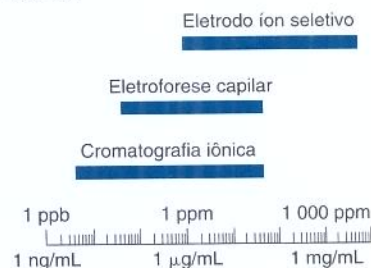



Figura 23-11 Medida de nitrato em água de aquário (Boxe 6-1) por eletroforese capilar. No comprimento de onda de detecção de 222 nm muitas espécies na água têm muito pouca absorbância para que sejam detectadas. (*a*) mistura-padrão contendo 15 μg/mL de nitrato (NO_3^-), 5 μg/mL de nitrito (NO_2^-) e 10 μg/mL do padrão interno, periodato (IO_4^-). (*b*) Diluição de 1:100 da água de aquário com água destilada contendo padrão interno. Esse aquário tem NO_3^-, mas não NO_2^- detectável. [De D. S. Hage, A. Chattopadhyay, C. A. C. Wolfe, J. Grundman e P. B. Kelter, *J. Chem. Ed.* **1998**, *75*, 1588.] O periodato é um padrão questionável, porque é um agente oxidante que pode reagir com a matéria orgânica presente na água do aquário.

ção dos caminhos múltiplos de fluxo (o termo A). A eletroforese capilar reduz ainda mais o alargamento eliminando o problema de transferência de massa (o termo C) porque *não existe fase estacionária*. A única fonte de alargamento em condições ideais é a difusão longitudinal do soluto quando ele migra através do capilar. A eficiência de separação de rotina de 50 000 a 500 000 pratos teóricos na eletroforese capilar é uma ordem de grandeza maior do que a da cromatografia.

Pergunte a Você Mesmo

23-D. A eletroforese capilar é notável para a análise de pequenos volumes de amostra e para produzir separações com alta resolução.
(a) Uma amostra injetada típica ocupa um comprimento de 5 mm do capilar. Qual o volume desta amostra se o diâmetro interno do capilar é de 25 μm? 50 μm? (O volume de um cilindro de raio r é $\pi r^2 \times$ comprimento.)
(b) Quais mecanismos de alargamento de banda que operam na cromatografia estão ausentes na eletroforese capilar?

23-6 Como Ocorre a Eletroforese Capilar

Existem dois processos na eletroforese capilar:
- *eletroforese:* migração de cátions para o catodo e de ânions para o anodo
- *eletrosmose:* migração do fluido macroscópico para o catodo

A eletroforese capilar envolve dois processos simultâneos, denominados *eletroforese* e *eletrosmose*. A eletroforese é a migração de íons em um campo elétrico. A eletrosmose bombeia a solução inteira através do capilar do anodo para o catodo. Sobreposto a este fluxo unidirecional existe o fluxo dos cátions, que são atraídos pelo catodo, e o fluxo dos ânions, que são atraídos pelo anodo. Na Figura 23-10 os cátions migram do terminal de injeção na esquerda para o detector na direita. Os ânions migram para a esquerda na Figura 23-10. Tanto os cátions como os ânions são levados da esquerda para a direita pela eletrosmose. Os cátions chegam no detector antes dos ânions. Moléculas neutras são levadas pela eletrosmose, alcançando o detector depois dos cátions e antes dos ânions.

Eletrosmose

Íons na parte difusa da dupla camada adjacente à parede do capilar são a "bomba" que direciona o fluxo eletrosmótico.

A **eletrosmose** é a propulsão do fluido para o interior de um capilar de sílica fundida a partir do anodo na direção do catodo devido ao campo elétrico aplicado. Para entender a eletrosmose, considere o que ocorre na parede interna do capilar. A parede está revestida com grupos silanol (Si—OH) que estão negativamente carregados ($Si—O^-$) acima de pH ≈ 2. A Figura 23-12*a* mostra que a parede do capilar e a solução imediatamente adjacente à parede formam uma *dupla camada elétrica*. A dupla camada elétrica é constituída de (1) uma carga negativa fixada na parede e (2) uma carga positiva na solução adjacente à parede. A espessura da camada positiva, denominada *parte difusa da dupla camada*, é de aproximadamente 1 nm. Quando um campo elétrico é aplicado os cátions são atraídos para o catodo e os ânions são atraídos para o anodo. Os cátions em excesso na parte difusa da dupla camada direcionam a solução inteira no capilar na direção do catodo (Figura 23-12*b*). Quanto maior o campo aplicado, mais rápido é o fluxo.

A Prancha 23, no encarte em cores, mostra a distinção entre o fluxo eletrosmótico induzido por um campo elétrico e o fluxo hidrodinâmico comum induzido por uma diferença de pressão. Como é direcionado pelos íons nas paredes do capilar, o fluxo eletrosmótico é uniforme em toda extensão do diâmetro do líquido, como é mostrado esquematicamente na Figura 23-12*c*. O único mecanismo que alarga a banda se movendo é a difusão. Ao contrário, o fluxo hidrodinâmico tem um perfil de velocidade parabólico, com movimento mais rápido no centro do capilar e velocidade pequena nas vizinhanças das paredes. Um perfil parabólico gera alargamento nas bandas.

O tempo de migração na eletroforese é análogo ao tempo de retenção na cromatografia.

A eletrosmose diminui em pH baixo porque a parede perde sua carga negativa quando $Si—O^-$ é convertido em Si—OH e o número de cátions na dupla camada diminui. A velocidade eletrosmótica é medida pela adição à amostra de um soluto neutro que absorve no ultravioleta (como, por exemplo, o metanol) e medindo o tempo que ele leva (chamado *tempo de migração*)

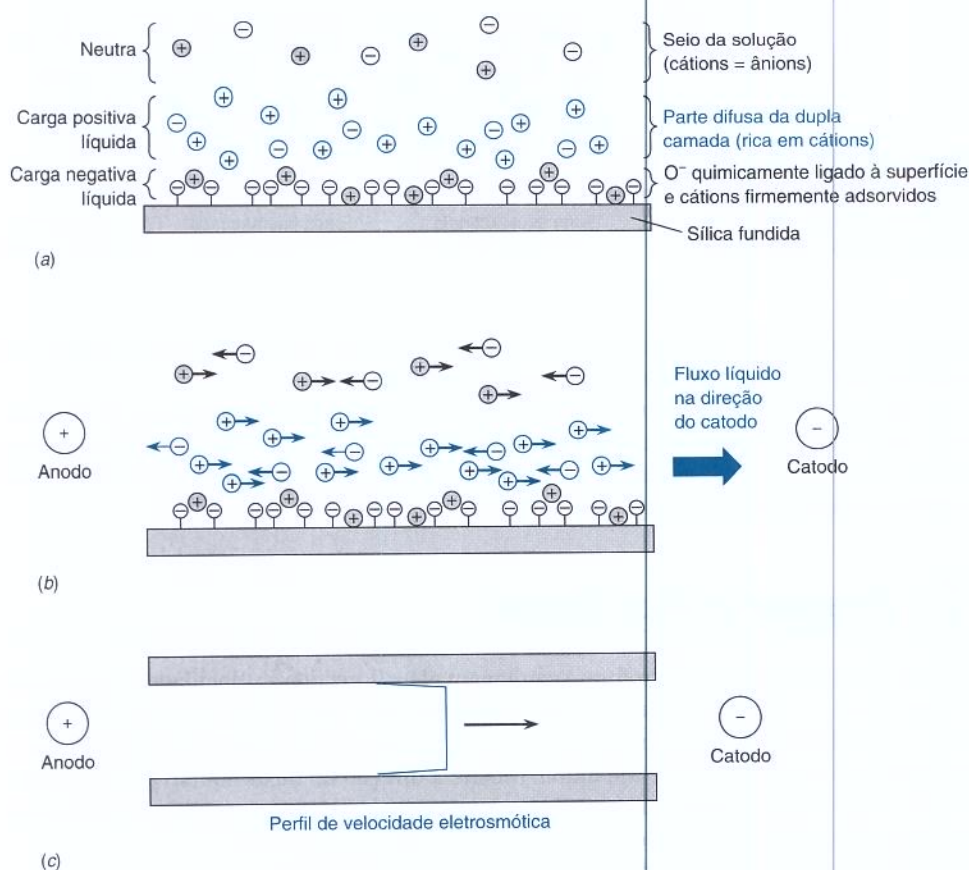



Figura 23-12 (*a*) A dupla camada elétrica é criada pela superfície de sílica carregada negativamente e pelo excesso de cátions na parte difusa da dupla camada na solução próximo à parede. A parede é negativa e a parte difusa da dupla camada é positiva. (*b*) A predominância de cátions na parte difusa da dupla camada produz um fluxo eletrosmótico líquido na direção do catodo quando um campo elétrico é aplicado. (*c*) O perfil de velocidade eletrosmótica é uniforme em mais de 99,9% da seção transversal do capilar. É necessário um capilar para manter a temperatura constante no líquido. A variação de temperatura em tubos de diâmetro maior provoca o alargamento das bandas.

para alcançar o detector. Em um experimento com 30 kV ao longo de um capilar de 50 cm, a velocidade eletrosmótica é de 4,8 mm/s em pH = 9 e 0,8 mm/s em pH = 3.

Nas Figuras 23-10 e 23-12 o fluxo eletrosmótico é da esquerda para a direita porque os cátions na dupla camada são atraídos para o catodo. Sobreposto à eletrosmose do fluido macroscópico, a eletroforese transporta cátions para a direita e ânions para a esquerda. Em pH neutro ou elevado a eletrosmose é mais rápida do que a eletroforese, e o fluxo líquido de ânions é para a direita. Em pH baixo a eletrosmose é fraca, e os ânions podem fluir para a esquerda e nunca alcançarem o detector. Para separar ânions em pH baixo pode-se inverter a polaridade para tornar a amostra o lado negativo e o detector o lado positivo.

Detectores

O detector mais comum é o *detector de absorbância ultravioleta* definido para um comprimento de onda próximo a 200 nm, onde muitos solutos absorvem. Não é possível usar tais comprimentos de onda curtos com colunas de diâmetros maiores, pois o solvente absorve muita radiação. Um *detector de fluorescência* mede analitos fluorescentes ou seus derivados fluorescentes. Para medir tanto a absorbância como a fluorescência o recobrimento protetor de poli-imida sobre o capilar na Figura 23-10 é removido da região do detector. A *detecção eletroquímica* é sensível a analitos que podem ganhar ou perder elétrons em um eletrodo. O eluato pode ser direcionado para um *espectrômetro de massa* com uma interface *electrospray* para fornecer informação sobre a quantidade e a estrutura molecular do analito. *Detecção por condutividade* com supressão de troca iônica do eletrólito secundário (como na cromatografia iônica, Figura 23-4) fornece uma sensibilidade de 1-10 ppb para íons pequenos.

Ao contrário da detecção direta do analito discutida até agora, a **detecção indireta** depende da medida de um sinal forte do eletrólito secundário (sinal de fundo) e de um sinal fraco do analito quando ele passa pelo detector. A Figura 23-13 ilustra a detecção indireta da fluorescência, mas o mesmo princípio se aplica a qualquer tipo de detecção. Um íon fluorescente com o mesmo sinal da carga do analito é adicionado ao eletrólito secundário para fornecer um sinal de fundo estável. Na zona do analito existe menos íon secundário porque a eletroneutralidade

Figura 23-13 *Princípio da detecção indireta:* quando o analito emerge do capilar o sinal de fundo forte *diminui.*

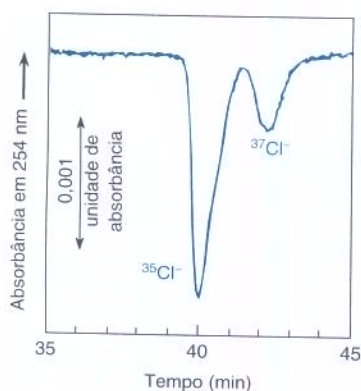



Figura 23-14 Separação dos isótopos naturais de Cl^- 0,56 mM por eletroforese capilar com detecção espectrofotométrica indireta em 254 nm. O eletrólito secundário contém CrO_4^{2-} 5 mM para fazer com que exista absorbância em 254 nm. Existem poucas maneiras de separar isótopos tão completamente. Essa separação impressionante foi feita por um estudante de graduação na Universidade de Calgary. [De C. A. Lucy e T. L. McDonald, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1074.]

tem que ser preservada. Se o íon do analito não é fluorescente o nível de fluorescência diminui quando o analito emerge. Observamos um sinal *negativo*.

A Figura 23-14 mostra a detecção ultravioleta indireta do Cl^- na presença de cromato, CrO_4^{2-}, absorvedor de ultravioleta. Na ausência do analito o CrO_4^{2-} dá uma absorbância estável em 254 nm. Quando o Cl^- alcança o detector há menos CrO_4^{2-} presente e o Cl^- não absorve; portanto, o sinal do detector *diminui*.

Pergunte a Você Mesmo

23-E. (a) Foi realizada uma eletroforese capilar em pH = 9, em que a velocidade eletrosmótica é maior do que a velocidade eletroforética. Desenhe uma imagem do capilar mostrando o anodo, o catodo, o injetor e o detector. Mostre as direções do fluxo eletrosmótico e do fluxo eletroforético de um cátion e de um ânion. Mostre a direção do fluxo líquido para cada íon.
(b) Se o pH é reduzido para 3, a velocidade eletrosmótica é menor do que a velocidade eletroforética. Em que direções os cátions e os ânions migrarão?
(c) Explique por que o sinal do detector é negativo na Figura 23-14.

23-7 Tipos de Eletroforese Capilar

Ordem de eluição na eletroforese capilar de zona:
1. cátions (primeiro os que têm maior mobilidade)
2. Todas as espécies neutras (não se separam)
3. ânions (por último os que têm maior mobilidade)

Até agora discutimos uma modalidade de eletroforese conhecida como **eletroforese capilar de zona**. Nessa técnica a separação se fundamenta em que íons diferentes têm velocidades eletroforéticas diferentes. O fluxo eletrosmótico do fluido macroscópico é na direção do catodo (Figura 23-12*b*). Cátions migram mais rápido do que o fluido macroscópico e os ânions migram mais lento. Portanto, a ordem de eluição é os cátions antes das espécies neutras antes dos ânions. Se a polaridade do eletrodo é invertida, a ordem de eluição passa a ser ânions antes das espécies neutras antes dos cátions. Nenhum desses esquemas separa as moléculas neutras umas das outras.

A eletroforese capilar de zona pode separar isômeros ópticos se um agente complexante *oticamente ativo* adequado é adicionado ao eletrólito secundário. Uma substância oticamente ativa, também chamada de substância *quiral*, é aquela que não é sobreposta à sua imagem especular. O éter de coroa quiral na Figura 23-15 pode se ligar ao grupo amônio de um aminoácido através de ligações de hidrogênio NH···O. O éter de coroa tem maior afinidade por D-aminoácidos do que por L-aminoácidos (veja as estruturas na Seção 22.3). Aminoácidos migrando através de uma coluna de eletroforese passam parte do tempo complexados a éteres de coroa, e migram, durante esse tempo, com uma velocidade diferente da dos aminoácidos livres. Os tempos de migração de aminoácidos D e L diferem se um deles passa mais tempo ligado ao éter de coroa. A Figura 23-15 mostra a separação entre aminoácidos D e L na presença do éter de coroa quiral.

Cromatografia Capilar Eletrocinética Micelar

Esse monte de palavras descreve uma modalidade de eletroforese capilar que separa moléculas neutras bem como íons (Figura 23-16). A principal modificação na **cromatografia capilar eletrocinética micelar** é que a solução no capilar contém *micelas* descritas no Boxe 23-2, que você deve ler agora.

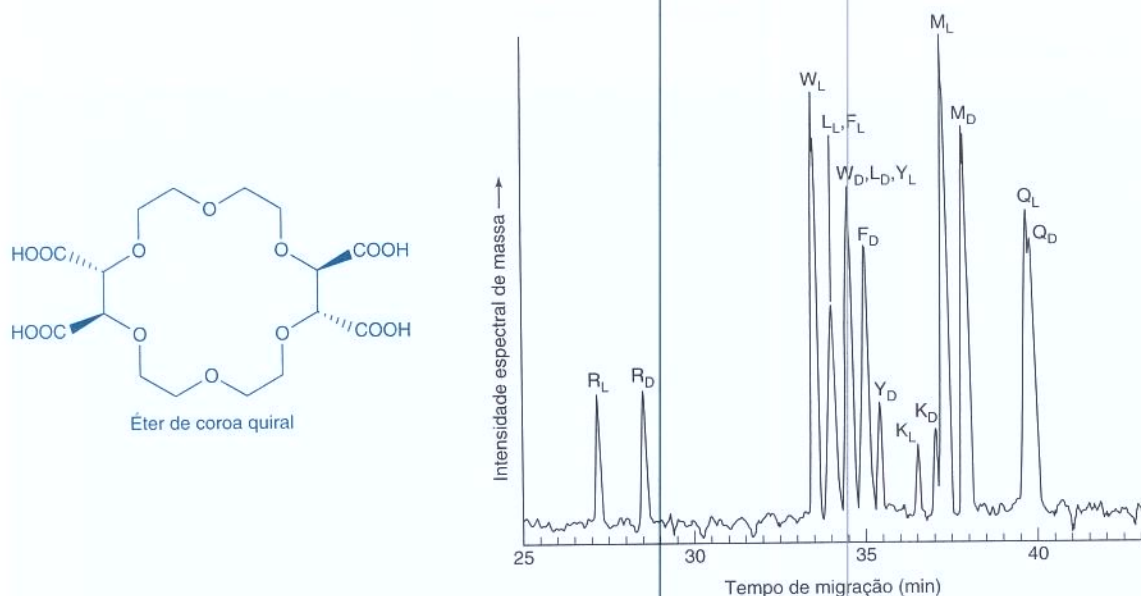



Figura 23-15 Separação por eletroforese capilar de zona de aminoácidos D e L através da adição de um éter de coroa *quiral* ao eletrólito secundário. Os aminoácidos são representados por uma letra mostrada na Tabela 11-1. O éter de coroa se liga aos D-aminoácidos mais fortemente do que ele se liga aos L-aminoácidos. Espectros de massa de ampla faixa de varredura (m/z de 74,5 a 250) do líquido saindo da coluna foram registrados continuamente. O eletroferograma foi reconstruído exibindo a soma das intensidades dos íons em m/z 132, 147, 150, 166, 175, 182 e 205. Por exemplo, m/z = 150 responde somente à metionina protonada, representada por M no eletroferograma. [De C. L. Schultz e M. Moini, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 1508.]

Para entender como as moléculas neutras são separadas admite-se que o eletrólito secundário contém micelas carregadas negativamente. Na Figura 23-17 o fluxo eletrosmótico é para a direita. A migração eletroforética das micelas carregadas negativamente é para a esquerda, mas o movimento líquido é para a direita, pois o fluxo eletrosmótico é mais rápido do que o fluxo eletroforético.

Na ausência de micelas, todas as moléculas neutras alcançam o detector no tempo t_0. As micelas injetadas com a amostra alcançam o detector no tempo t_{mc}, que é maior do que t_0, pois as micelas são negativas e migram contra a corrente. Se uma molécula neutra está em equilíbrio entre a solução livre e o interior das micelas seu tempo de migração aumenta, pois ela migra com velocidade mais lenta do que a micela. Nesse caso, a molécula neutra atinge o detector em um tempo entre t_0 e t_{mc}.

Quanto mais solúvel a molécula neutra é na micela, mais tempo ela permanece no interior da micela e maior será o seu tempo de migração. O interior apolar de uma micela de

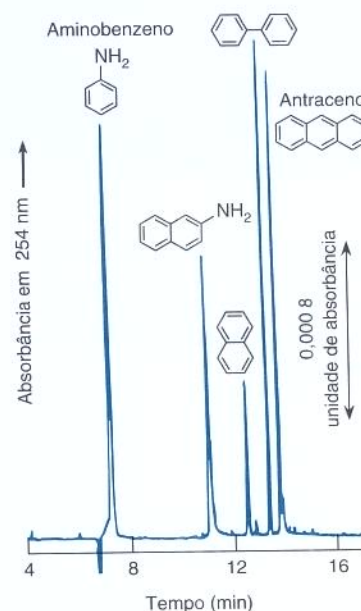



Figura 23-16 Separação de moléculas neutras por eletroforese capilar eletrocinética micelar. A contagem média de pratos é de 250 000 em 50 cm de comprimento de capilar. [De J. T. Smith, W. Nashabeh e Z. E. Rassi, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1119.]

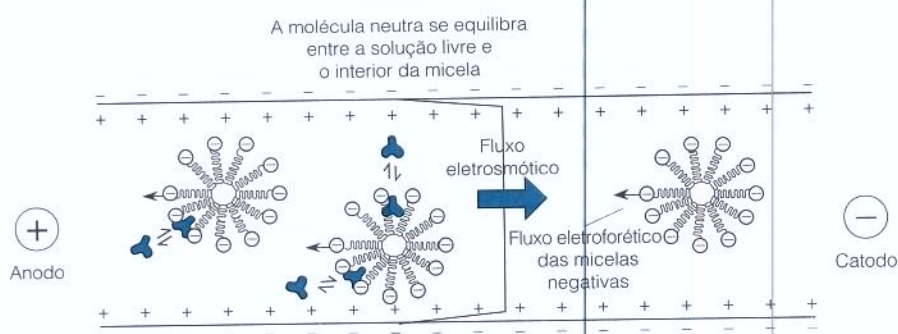
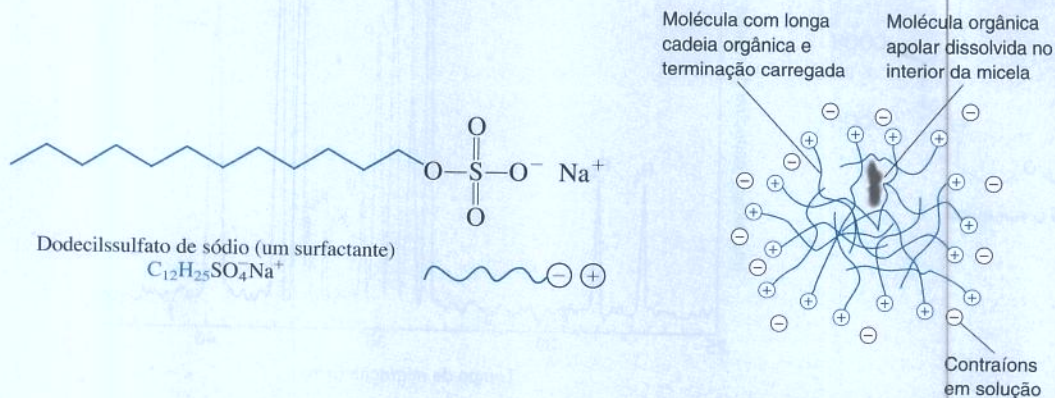



Figura 23-17 Micelas de dodecilssulfato de sódio negativamente carregadas migram contra a corrente do fluxo eletrosmótico. As moléculas neutras estão em equilíbrio dinâmico entre a solução livre e o interior da micela. Quanto maior for o tempo que uma molécula neutra permanece na micela, maior dificuldade ela terá em acompanhar o fluxo eletrosmótico.

Boxe 23-2 O que É uma Micela?

Uma **micela** é um agregado de moléculas com uma terminação, chamada cabeça, iônica e uma cadeia, chamada cauda apolar. Essas moléculas são denominadas *surfactantes*. Um exemplo de surfactante é o dodecilssulfato de sódio:

As terminações polares de uma micela se localizam na face externa, onde elas estão cercadas por moléculas de água polar. As caudas apolares se localizam na face interna, onde elas formam uma pequena bolsa que se assemelha a uma solução de hidrocarbonetos apolares. *Solutos apolares são solúveis no interior da micela.*

Em baixas concentrações as moléculas de surfactante não formam micelas. Quando sua concentração excede a *concentração micelar crítica* começa a ocorrer a agregação espontânea em micelas. Moléculas isoladas de surfactante existem em equilíbrio com as micelas.

Cromatografia capilar eletrocinética micelar: quanto maior for o tempo que um soluto permanece no interior da micela, maior será seu tempo de migração.

dodecilssulfato de sódio dissolve melhor solutos apolares. Solutos polares não são solúveis nas micelas e têm um tempo de retenção menor do que os solutos apolares. Os tempos de migração dos cátions e dos ânions também são afetados pelas micelas, pois os íons podem se associar às micelas. A cromatografia capilar eletrocinética micelar é verdadeiramente uma forma de cromatografia, pois as micelas se comportam como uma fase pseudoestacionária. Os solutos se distribuem entre a fase móvel (a solução aquosa) e as micelas pseudoestacionárias.

Eletroforese Capilar em Gel

Na **eletroforese capilar em gel** as macromoléculas são separadas por *peneiramento* quando elas migram através de um gel no interior de um tubo capilar. Moléculas grandes se enredam no gel, e seu movimento é retardado. Moléculas pequenas se deslocam mais rápido do que moléculas grandes através do gel. Este comportamento é o oposto daquele na cromatografia de exclusão molecular, em que moléculas grandes são excluídas da fase estacionária das partículas e se movem mais rápido do que as moléculas pequenas. Para o sequenciamento do DNA a eletroforese capilar separa 500 comprimentos diferentes de DNA em < 20 min. Na eletroforese capilar em gel os géis não são polímeros com ligações cruzadas, mas apenas soluções de polímeros, tais como o óxido de polietileno ou poliacrilamida, cujas longas cadeias estão emaranhadas e, portanto, comportam-se como um gel.

Na abertura deste capítulo, DNA com 334 pares de bases de uma pessoa saudável migrou *mais rápido* do que o DNA com 330 pares de bases de um paciente com talassemia. Este comportamento é o oposto do que acabamos de descrever para o peneiramento. No teste de talassemia o DNA carregado negativamente migra de modo lento contra o fluxo eletrosmótico. Por sua vez, o fluxo eletrosmótico leva o DNA na direção do detector. O DNA menor migra mais rápido do que o DNA maior *contra a corrente* do fluxo eletrosmótico. O DNA menor alcança o detector mais tarde do que o DNA maior porque o DNA menor está se movimentando mais rápido contra o fluxo.

Pergunte a Você Mesmo

23-F. (a) Explique por que solutos neutros são eluídos entre os tempos t_0 e t_{mc} na cromatografia capilar eletrocinética micelar, onde t_0 é o tempo de eluição de moléculas neutras na ausência de micelas e t_{mc} é o tempo de eluição de micelas.
(b) A cromatografia capilar eletrocinética micelar na Figura 23-16 foi realizada em pH 10 com micelas aniônicas e o anodo no lado da amostra, como na Figura 23-10. (i) Neste experimento o aminobenzeno ($C_6H_5NH_2$) é um cátion, um ânion ou uma molécula neutra? (ii) Explique como a Figura 23-16 permite que você decida que composto, o aminobenzeno ou o antraceno, é mais solúvel nas micelas.

23-8 Laboratório em um Chip: Investigação da Química do Cérebro

Uma das áreas da química analítica mais excitantes e que tem se desenvolvido rapidamente é o "laboratório em um chip." Esses chips de vidro ou de plástico, normalmente do tamanho de uma lâmina de microscópio, empregam a eletrosmose (Figura 23-12) para mover um líquido de maneira precisamente controlada através de canais de tamanho micrométrico. Reações químicas podem ser efetuadas movendo-se volumes de fluidos da ordem do picolitro, misturando-os e analisando os produtos no chip com vários detectores. Chips que manipulam pequenos volumes de líquido são chamados de *chips microfluídicos*. Descrevemos um dispositivo deste tipo, que é acoplado a uma sonda de microdiálise para monitorar substâncias químicas no cérebro.

Diálise é o processo em que moléculas pequenas se difundem atravessando uma *membrana semipermeável* com poros suficientemente grandes para que passem moléculas pequenas, mas não moléculas grandes. A *sonda de microdiálise* na Figura 23-18 tem um tubo semipermeável rígido que pode ser inserido no cérebro de um rato anestesiado para coletar moléculas de

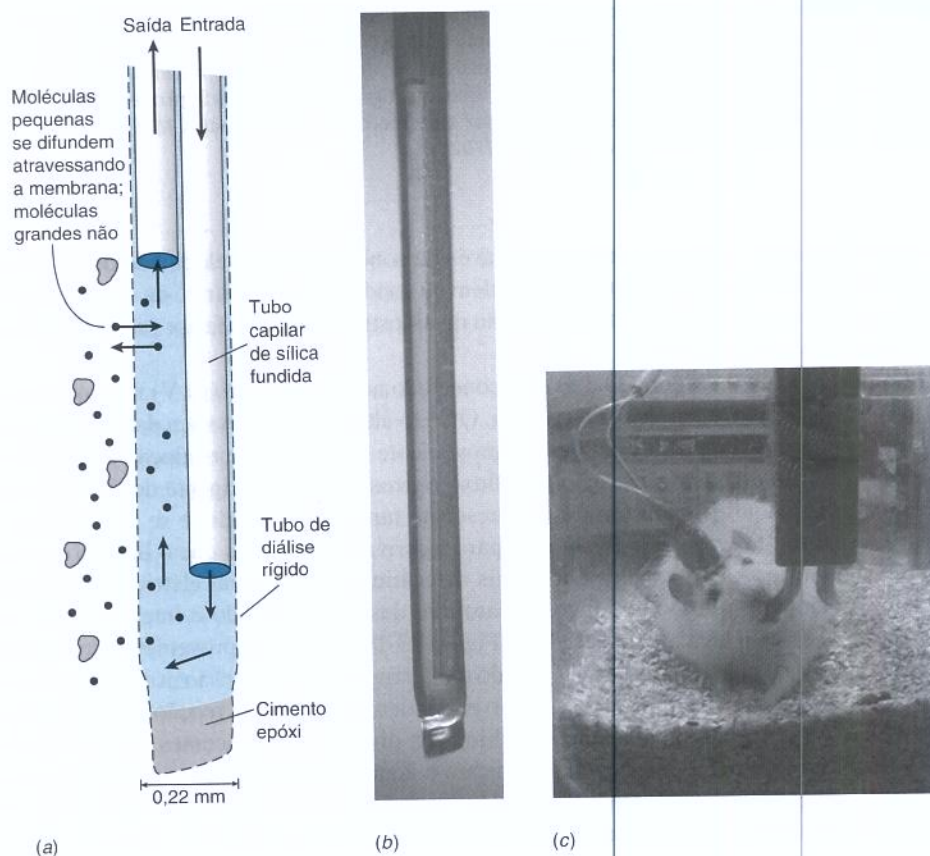



Figura 23-18 (*a*) Diagrama e (*b*) foto de uma sonda de microdiálise. Moléculas pequenas passam através da membrana semipermeável, mas moléculas grandes não podem fazer isso. (*c*) A sonda é inserida em um rato anestesiado para amostrar substâncias químicas no cérebro. [Cortesia de R. T. Kennedy e Z. D. Sandlin, Universidade de Michigan, EUA.]

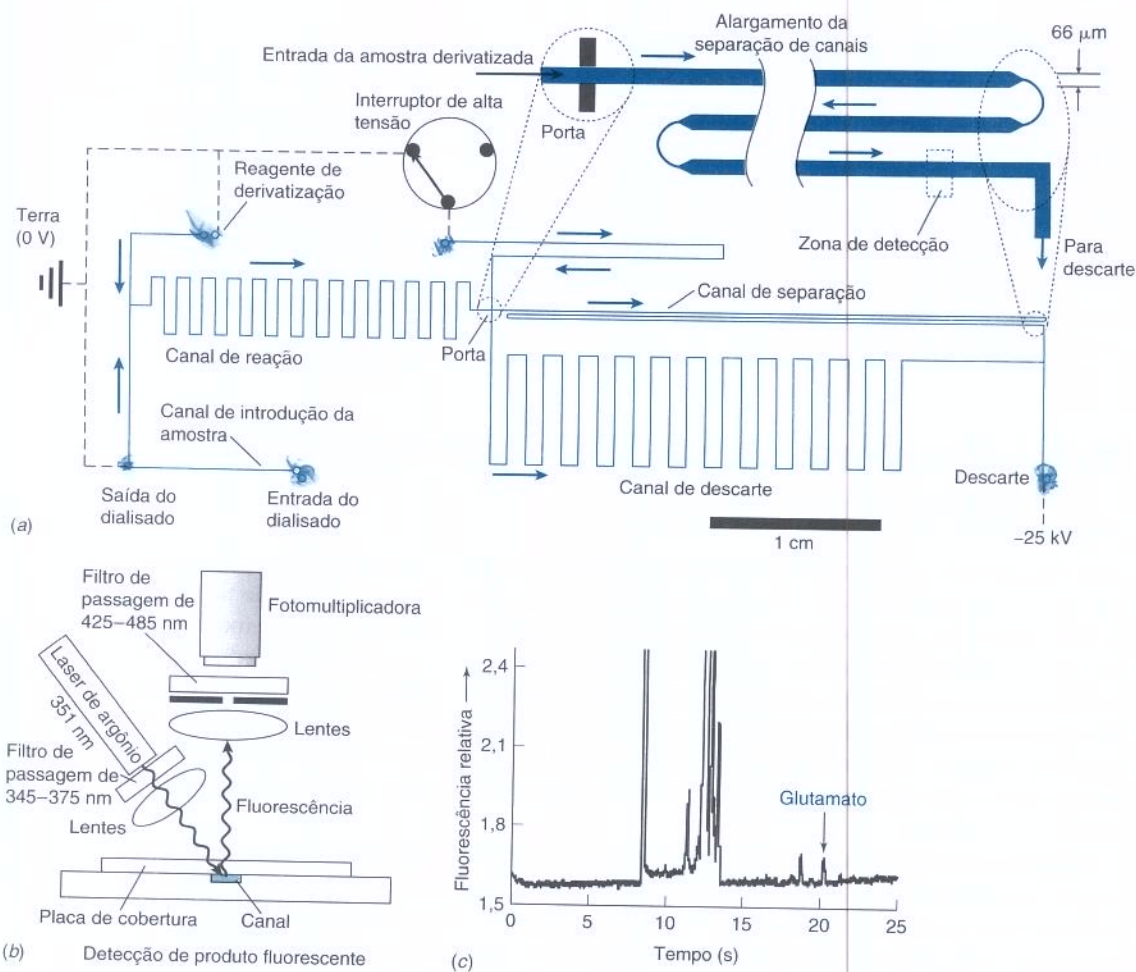
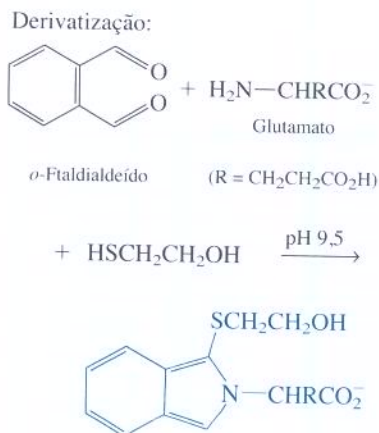



Figura 23-19 Chip microfluídico para medir neurotransmissores no dialisado. (*a*) Layout do chip. Linhas contínuas são os canais para líquidos. Linhas tracejadas são conexões elétricas. Círculos em negrito são portas onde o líquido entra ou sai do chip. Setas representam o fluxo eletrosmótico. (*b*) Detector de fluorescência. (*c*) Eletroferograma do dialisado proveniente do cérebro de rato mostrando o neurotransmissor glutamato. [De Z. D. Sandlin, M. Shou, J. G. Shackman e R. T. Kennedy, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 7702.]

neurotransmissores. O fluido bombeado através da sonda em uma velocidade de 3 μL/min transporta moléculas pequenas que se difundem na sonda. O fluido saindo da sonda (*dialisado*) é encaminhado para o canal de introdução da amostra no canto inferior esquerdo do chip microfluídico na Figura 23-19*a*.

O líquido no chip da Figura 23-19*a* está conectado ao terra elétrico (0 V) na esquerda e a −25 kV através da saída de rejeitos na direita. O fluxo eletrosmótico avança da esquerda para a direita através dos canais. Algum líquido proveniente do canal de introdução da amostra é puxado na direção do canal de reação pelo fluxo eletrosmótico. O reagente de derivatização que reage com a amostra para torná-la fluorescente também é puxado, e se mistura com a amostra. O canal de reação fornece ~1 min para a derivatização antes que o líquido entre no canal de separação. As dimensões dos canais determinam o potencial elétrico em diversos pontos e direcionam o fluido ao longo do caminho desejado. Quando o interruptor de alta tensão está na posição fechado, mostrada na Figura 23-19*a*, o líquido proveniente do canal de reação escoa para o canal de descarte. Quando o interruptor de alta tensão está momentaneamente aberto, uma pequena porção de solução proveniente do canal de reação é desviada para o canal de separação para análise eletroforética. Os produtos fluorescentes são observados pelo detector na Figura 23-19*b* quando alcançam a zona de detecção. O canal de separação de 9 cm de comprimento fornece ~10^5 pratos teóricos com um limite de detecção de 0,2 μM para o neurotransmissor glutamato. O dialisado analisado na Figura 23-19*c* continha 3,3 μM

de glutamato. O sistema é capaz de medir variações de glutamato em resposta ao estímulo fisiológico com um tempo de resolução de 2 a 4 min. Variações na concentração de glutamato ocorrendo em menos do que 2 a 4 min não se separam uma da outra.

O chip microfluídico simplifica a manipulação do dialisado, tornando a amostragem por microdiálise acessível a um número maior de laboratórios de neurociências. O chip pode ser modificado para conduzir múltiplos analitos através do direcionamento de alíquotas de dialisado para diversas câmaras para derivatizações diferentes. Os chips microfluídicos prometem fazer com que análises complexas se tornem disponíveis para mais laboratórios a um custo baixo.

Termos Importantes

água deionizada
análise de traços
cromatografia capilar eletrocinética micelar
cromatografia de afinidade
cromatografia de exclusão molecular
cromatografia de troca iônica
cromatografia iônica
detecção indireta
diálise
eletroforese
eletroforese capilar
eletroforese capilar de zona
eletroforese capilar em gel
eletrosmose
micela
pré-concentração
raio hidratado
trocador aniônico
trocador catiônico
volume de retenção

Problemas

23-1. **(a)** O ácido hexanoico e o 1-aminohexano, ajustados para pH 12 com NaOH, passaram através de uma coluna trocadora de cátions carregada com NaOH em pH 12. Qual a principal espécie que será eluída e qual a ordem que se espera que eles sejam eluídos?

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$$
Ácido hexanoico

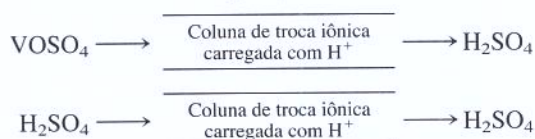
$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$$
1-Amino-hexano

(b) O ácido hexanoico e o 1-aminohexano, ajustados para pH 3 com HCl, passaram através de uma coluna trocadora de cátions carregada com HCl em pH 3. Qual a principal espécie que será eluída e em qual ordem se espera que eles sejam eluídos?

23-2. A capacidade de troca de uma resina de troca iônica é definida como o número de mols de sítios eletricamente carregados por grama de resina seca. Descreva como você mediria a capacidade de troca de uma resina de troca aniônica usando NaOH padrão, HCl-padrão ou qualquer outro reagente que você queira.

23-3. O sulfato de vanadila ($VOSO_4$, MF 163,00), disponível comercialmente, encontra-se contaminado com H_2SO_4 e H_2O. Uma solução foi preparada pela dissolução de 0,244 7 g de $VOSO_4$ impuro em 50,0 mL de água. Análises espectrofotométricas indicaram que a concentração do íon VO^{2+}, azul, era de 0,024 3 M. Uma amostra de 5,00 mL passou através de uma coluna de troca catiônica carregada com H^+. Através desse processo o VO^{2+} se liga à coluna e $2H^+$ são liberados pela coluna. Não ocorre troca entre o H_2SO_4 e a coluna de troca iônica.

$$VOSO_4 \longrightarrow \boxed{\text{Coluna de troca iônica carregada com } H^+} \longrightarrow H_2SO_4$$

$$H_2SO_4 \longrightarrow \boxed{\text{Coluna de troca iônica carregada com } H^+} \longrightarrow H_2SO_4$$

O H^+ eluído da coluna consumiu 13,03 mL de NaOH 0,022 74 M para ser titulado. Determine a porcentagem ponderal de $VOSO_4$, H_2SO_4 e H_2O no sulfato de vanadila comercial.

23-4. Considere uma proteína, com uma carga líquida negativa fortemente adsorvida em um gel de troca aniônica, em pH 8.

(a) Como um gradiente de pH 8 até um valor inferior de pH será útil para eluir a proteína?

(b) Como um gradiente de concentração iônica aumentando (em pH constante) seria útil para a eluição da proteína?

23-5. Procure os valores de pK_a para trimetilamina, dimetilamina, metilamina e amônia. Qual deve ser a ordem de eluição desses compostos eluídos de uma coluna de troca iônica com um gradiente de pH aumentando e iniciando em pH 7?

23-6. Um mol de 1,2-etanodiol consome um mol de periodato na reação:

$$\underset{\text{1,2-etanodiol (MF 62,068)}}{\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}} + \underset{\text{Periodato}}{IO_4^-} \longrightarrow \underset{\text{Formaldeído}}{2CH_2O} + H_2O + \underset{\text{Iodato}}{IO_3^-}$$

Para analisar o 1,2-etanodiol, a oxidação com excesso de IO_4^- é seguida pela passagem de toda a solução, correspondente à mistura reacional, através de uma resina de troca aniônica, que retém ambos os íons IO_4^- e IO_3^-. O IO_3^- é então removido quantitativamente da resina por eluição com NH_4Cl. A absorbância do eluato é medida em 232 nm para determinar a quantidade de IO_3^- (absortividade molar (ε) = 900 M^{-1} cm^{-1}) produzido pela reação. Em um experimento, 0,213 9 g de 1,2-etanodiol em solução aquosa foram dissolvidos em 10,00 mL. A seguir, 1,000 mL da solução foram tratados com 3 mL de KIO_4 0,15 M e submetidos à separação por troca iônica de IO_3^- a partir do IO_4^- que não reagiu. A absorbância do eluato

(diluído a 250,0 mL), em uma célula de 1,000 cm, foi de $A_{232} = 0,521$, e para um branco, nessa mesma célula, $A_{232} = 0,049$. Determine a porcentagem ponderal de 1,2-etanodiol na amostra original.

23-7. A tabela vista a seguir mostra a composição iônica média de nuvens no topo de uma montanha na Alemanha, medida por cromatografia iônica.

Íon	Concentração (μM)	Íon	Concentração (μM)
Cl^-	101	H^+	131
NO_3^-	360	Na^+	100
SO_4^{2-}	156	NH_4^+	472
		K^+	1,3
		Ca^{2+}	26
		Mg^{2+}	12

Dados de K. Acker, D. Möller, W. Wieprecht, D. Kalaß e R. Auel, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1998**, *361*, 59.

(a) Qual é o pH da água das nuvens?
(b) As cargas dos ânions são iguais às cargas dos cátions em módulo? O que sua resposta sugere a respeito da qualidade da análise?
(c) Qual é a massa total de íons dissolvidos em cada mililitro de água?

23-8. Na *cromatografia de exclusão de íons* os íons são separados de não eletrólitos (moléculas sem carga) por meio de uma coluna de troca iônica. Os não eletrólitos penetram na fase estacionária, enquanto íons com carga de mesmo sinal da fase estacionária são repelidos pela fase estacionária. Como os eletrólitos têm acesso a um volume da coluna menor, eles são eluídos antes dos não eletrólitos. Uma mistura de ácido tricloroacético (ATA, $pK_a = 0,66$), ácido dicloroacético (ADA, $pK_a = 1,30$) e ácido monocloroacético (AMA, $pK_a = 2,86$) foi separada pela passagem através de uma resina de troca iônica eluída com HCl 0,01 M. A ordem de eluição foi ATA < ADA < AMA. Explique por que os três ácidos são separados e a ordem de eluição.

23-9. A tabela vista a seguir mostra os dados de calibração do poliestireno-padrão de massa molecular conhecida obtidos em uma coluna de exclusão molecular. Faça um gráfico do log(massa molecular) contra tempo de retenção (t_r) e encontre a equação da curva. Determine a massa molecular de uma amostra desconhecida com um tempo de retenção de 13,00 min.

Massa molecular	Tempo de retenção, t_r (min)
$8,50 \times 10^6$	9,28
$3,04 \times 10^6$	10,07
$1,03 \times 10^6$	10,88
$3,30 \times 10^5$	11,67
$1,56 \times 10^5$	12,14
$6,60 \times 10^4$	12,74
$2,85 \times 10^4$	13,38
$9,20 \times 10^3$	14,20
$3,25 \times 10^3$	14,96
$5,80 \times 10^2$	16,04

23-10. Uma coluna de exclusão molecular tem um diâmetro de 7,8 mm e um comprimento de 30 cm. A porção sólida, constituída pelas partículas, ocupa 20% do volume, os poros ocupam 40% e o volume entre as partículas ocupa 40%.

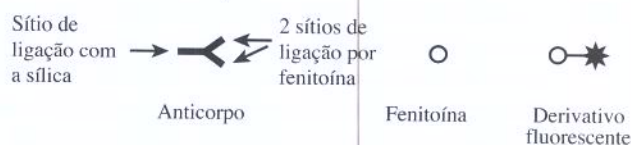
(a) Em que volume se espera que as moléculas totalmente excluídas emerjam?
(b) Em que volume se espera que as menores moléculas emerjam?
(c) Uma mistura de polímeros de várias massas moleculares é eluída entre 23 e 27 mL. O que isso implica a respeito do mecanismo de retenção desses solutos na coluna?

23-11. *Medidas de imunoafinidade de concentração de drogas.* Em níveis terapêuticos no sangue, ~90% da droga antiepilética fenitoína estão ligados à proteína albumina do soro sanguíneo. Acredita-se que os 10% livres estejam na forma ativa da droga. A fenitoína livre pode ser medida com uma coluna de afinidade de camada fina (0,94 mm de comprimento × 2,1 mm de diâmetro), a 37°C, contendo anticorpos antifenitoína covalentemente ligados à sílica.

Etapa 1. Um derivativo da fenitoína fluorescente foi aplicado na coluna no tempo $t = 0$ para saturá-la de anticorpos. O excesso de derivativo foi lavado com tampão de pH 7,4.

Etapa 2. Em $t = 6$ min, 5 μL de soro foi injetado. À medida que fluiu através da coluna a fenitoína livre deslocou da sílica alguma fenitoína marcada fluorescentemente. A fluorescência foi medida em 820 nm com excitação de laser em 785 nm.

Sinal de fluorescência observado durante a análise da fenitoína. [De C. M. Ohnmacht, J. E. Schiel e D. S. Hage, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 7547.]

(a) Com os símbolos vistos a seguir, desenhe o que acontece na coluna antes e depois da etapa 1 e durante a análise na etapa 2.

(b) Por que existem dois picos no cromatograma?
(c) A análise foi planejada de modo que o tempo de residência do soro na coluna fosse suficientemente curto para que ocorresse uma dissociação insignificante da fenitoína ligada à albumina. Se o líquido ocupa ~50% do volume da coluna e a velocidade de eluição é de 1,2 mL/min, qual é o tempo de residência da amostra na coluna?
(d) *Nível de confiança.* Uma curva de calibração foi construída representando graficamente a área do pico próxima a 8 min contra a concentração de fenitoína livre aplicada à coluna. O soro com 40,0 μM de fenitoína total tinha 5,99 ± 0,14 μM de fenitoína livre, de acordo com a curva de calibração. A incerteza é o desvio-padrão para três repetições. Um ensaio diferente

(ultrafiltração) deu 6,11 ± 0,44 μM de fenitoína livre para as três repetições. Os dois métodos diferem no nível de confiança de 95%?

23-12. **(a)** Se um capilar é configurado como na Figura 23-10, com o injetor na extremidade positiva e o detector na extremidade negativa, qual a ordem em que cátions, ânions e moléculas neutras serão eluídos?

(b) Os eletroferogramas na Figura 23-11 foram obtidos com o injetor na extremidade *negativa* e um tampão de corrida de pH 4,0. Haverá alto ou baixo fluxo eletrosmótico? Os ânions estão se movendo a favor ou contra o fluxo eletrosmótico? Os cátions injetados com a amostra alcançarão o detector antes ou depois dos ânions?

23-13. **(a)** O que é eletrosmose?

(b) Por que o fluxo eletrosmótico em um capilar de sílica é cinco vezes mais rápido em pH 9 do que em pH 3?

(c) Quando os grupos Si–OH sobre a parede de um capilar de sílica são convertidos em grupos $Si–O(CH_2)_{17}CH_3$, o fluxo eletrosmótico se torna pequeno e aproximadamente independente do pH. Explique por que isso acontece.

23-14. Por que a resposta do detector é *negativa* na detecção espectrofotométrica indireta?

23-15. Explique como as moléculas neutras podem ser separadas por cromatografia eletrocinética micelar. Por que esse processo é uma forma de cromatografia?

23-16. Um gráfico de van Deemter para eletroforese capilar é um gráfico da altura do prato contra velocidade de migração, onde a velocidade de migração é função da soma líquida entre o fluxo eletrosmótico e o fluxo eletroforético.

(a) Qual é a principal fonte de alargamento de banda na eletroforese capilar de zona ideal? Esboce a forma que você espera da curva de van Deemter.

(b) Quais são as fontes de alargamento de banda na cromatografia capilar eletrocinética micelar? Esboce a forma que você espera da curva de van Deemter.

23-17. **(a)** Meça o tempo de migração e a largura do pico do $^{35}Cl^-$ na Figura 23-14 e calcule o número de pratos teóricos.

(b) A distância da injeção até o detector é de 40 cm na Figura 23-14. A partir da sua resposta para **(a)**, determine a altura do prato.

(c) Por que os picos são negativos na Figura 23-14?

23-18. As vitaminas solúveis em água — niacinamida (um composto neutro), riboflavina (um composto neutro), niacina (um ânion) e tiamina (um cátion) — foram separadas por cromatografia capilar eletrocinética micelar em tampão borato 15 mM (pH 8,0) com dodecilssulfato de sódio 50 mM. Os tempos de migração foram: niacinamida, 8,1 min; riboflavina, 13,0 min; niacina,14,3 min; e tiamina, 21,9 min. Qual seria a ordem na ausência do dodecilssulfato de sódio? Que composto é mais solúvel nas micelas?

23-19. *Determinação da massa molecular por eletroforese capilar em gel.* A massa molecular de proteínas pode ser estimada por eletroforese em gel–dodecil sulfato de sódio (SSD). As proteínas são inicialmente *desnaturadas* (desdobradas) pelo dodecil sulfato de sódio (Boxe 23.2), que se liga às regiões hidrofóbicas e dá à proteína uma carga negativa que é aproximadamente proporcional ao comprimento da proteína. As ligações dissulfeto (–S–S–) também são reduzidas à sulfidrila (–SH) pelo excesso de 2-mercaptoetanol ($HSCH_2CH_2OH$). As proteínas desnaturadas são separadas por eletroforese através de um gel que se comporta como uma peneira. Moléculas grandes são mais retardadas do que moléculas pequenas – comportamento oposto ao da cromatografia de exclusão de tamanho. O logaritmo da massa molecular da proteína recoberta pelo SDS é proporcional a 1/(tempo de migração) da proteína através do gel. Tempos de migração absolutos variam um pouco de corrida para corrida, de modo que são medidos tempos de migração relativos. O tempo de migração relativo é o tempo de migração de uma proteína dividido pelo tempo de migração de uma molécula de corante pequena que se move rápido. Os tempos de migração para padrões de proteína e amostras desconhecidas são vistos na tabela a seguir.

Amostras desconhecidas são as cadeias leves e pesadas de ferritina, a proteína armazenadora de ferro encontrada em animais, plantas e micróbios. A ferritina é uma esfera oca contendo 24 subunidades que são uma mistura de cadeias pesadas (P) e leves (L), arranjadas em simetria octaédrica. O centro oco da proteína tem um diâmetro de 8 nm e pode armazenar até 4 500 átomos de ferro na forma aproximada do mineral ferridrita ($5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$). O ferro(II) entra na proteína através de oito poros localizados nos eixos triplamente simétricos do octaedro. A oxidação a Fe(III) ocorre em sítios catalíticos nas cadeias P. Outros sítios no interior das cadeias L parecem nuclear a cristalização da ferridrita.

Proteína	Massa molecular (Da)	Tempo de migração (min)
Corante marcador alaranjado G	moléculas pequenas	13,17
α-Lactoalbumina	14 200	16,46
Anidrase carbônica	29 000	18,66
Ovoalbumina	45 000	20,16
Albumina de soro bovino	66 000	22,36
Fosforilase B	97 000	23,56
β-Galactosidase	116 000	24,97
Miosina	205 000	28,25
Ferritina de cadeia leve		17,07
Ferritina de cadeia pesada		17,97

Dados de J. K. Grady, J. Zang, T. M. Laue, P. Arosio e N. D. Chasteen, *Anal. Biochem*. **2002**, *302*, 263.

Faça um gráfico do log(massa molecular) contra 1/(tempo de migração relativo), onde o tempo de migração relativo = (tempo de migração)/(tempo de migração de um corante marcador). Calcule a massa molecular das cadeias leve e pesada da ferritina. As massas verdadeiras das cadeias, calculadas por sequenciamento de aminoácidos, são 19 766 e 21 099 Da.

23-20. *Limites de detecção e quantificação.* Um método de cromatografia iônica foi desenvolvido para medir níveis de subpartes por bilhão (sub ppb) dos coprodutos de desinfecção iodato (IO_3^-), clorito (ClO_2^-) e bromato (BrO_3^-) em água potável. Quando os oxi-haletos são eluídos eles reagem com Br^- produzindo Br_3^-, que é medido pela sua forte absorção em 267 nm (absortividade = 40 900 M^{-1} cm^{-1}). Por exemplo, cada mol de BrO_3^- produz três mols de Br_3^-: $BrO_3^- + Br^- + 6H^+ \longrightarrow 3Br_3^- + 3H_2O$.

(a) O bromato próximo ao seu limite de detecção deu as alturas de picos cromatográficos e desvios-padrão vistos a seguir. O branco é zero porque a altura do pico cromatográfico é medida a partir da linha base adjacente ao pico. Para cada concentração, calcule o limite de detecção e o limite de quantificação. Determine a média dos quatro valores do limite de detecção e de quantificação.

Concentração de bromato (μg/L)	Altura do pico (unidades arbitrárias)	Desvio-padrão relativo (%)	Número de medidas
0,2	17	14,4	8
0,5	31	6,8	7
1,0	56	3,2	7
2,0	111	1,9	7

Dados de H. S. Weinberg and H. Yamada, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 1.

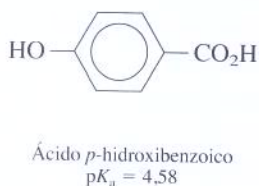
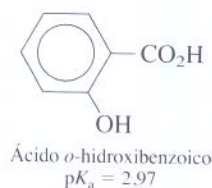
(b) Qual é a absorbância do Br_3^- em uma célula com 6,00 mm de caminho óptico se sua concentração está na média do limite de detecção do bromato?

Como Você Faria Isso?

23-21. (a) Para obter a melhor separação entre dois ácidos por eletroforese, é razoável usar o pH em que a diferença de carga entre eles é máxima. Explique por quê.

(b) Prepare uma planilha eletrônica para examinar as cargas dos ácidos *orto-* e *para-*hidroxibenzoico em função do pH. Em que pH a diferença é máxima?

Ácido *o*-hidroxibenzoico $pK_a = 2,97$

Ácido *p*-hidroxibenzoico $pK_a = 4,58$

23-22. Uma solução aquosa de NaCl, $NaNO_3$ e Na_2SO_4 passou através de uma coluna de cromatografia líquida de fase reversa de C_{18}-sílica eluída com água. Nenhum dos cátions ou ânions é retido pela fase estacionária de C_{18}, de modo que todos os três sais são eluídos em uma única banda aguda com um tempo de retenção de 0,9 min. A seguir, a coluna foi equilibrada com 10 mM de formato de pentilamônio aquoso, cuja cauda hidrofóbica é solúvel na fase estacionária C_{18}.

Cauda hidrocarbônica solúvel na fase estacionária de C_{18} — $\overset{+}{N}H_3$ HCO_2^-

Quando a mistura de NaCl, $NaNO_3$ e Na_2SO_4 passou através da coluna e eluiu com formato de pentilamônio 10 mM, os cátions mostraram um único pico com um tempo de retenção de 0,9 min. Entretanto, os ânions foram separados, com tempos de retenção de 1,9 min (Cl^-), 2,1 min (NO_3^-) e 4,1 min (SO_4^{2-}). Explique por que essa coluna se comporta como um trocador aniônico. Por que o sulfato é eluído por último?

23-23. *^{35}S cosmogênico.*[3] ^{35}S radioativo é produzido na atmosfera pela ação de raios cósmicos sobre átomos de Ar. Os átomos de ^{35}S são oxidados a SO_4^{2-} e caem no solo como chuva ou como sólidos secos. A contagem das desintegrações do ^{35}S radioativo nos permite medir o tempo para a remoção de enxofre da atmosfera e o tempo de residência para espécies de enxofre em diferentes partes do ambiente. Para analisar quantidades pequenas de ^{35}S na água de chuva ou de lagos, volumes de 30 L foram passados através de um filtro de 0,45 μm, acidificado para pH 3-4 com HCl, e a seguir foram adicionados 20 mg de Na_2SO_4 (livre de ^{35}S). O volume total passou através de 50 g uma resina de troca aniônica. O SO_4^{2-} foi eluído quantitativamente com 300 mL de NaCl. Depois de ajustar para pH 3-4 com HCl, 5 mL de $BaCl_2 \cdot 3H_2O$ a 10% p;p foram adicionados. Depois de 5 h, o precipitado foi quantitativamente recuperado em um filtro e o ^{35}S foi medido utilizando-se um detector de cintilação. Explique o propósito da **(a)** filtração inicial através do filtro de 0,45 μm; **(b)** da passagem através da resina de troca aniônica; **(c)** da adição de $BaCl_2$. Qual é a forma química final do ^{35}S que é medida pelo detector de cintilação? **(d)** Por que o Na_2SO_4 foi adicionado antes da troca aniônica?

23-24. Um tampão contendo $MgSO_4$ 1 mM e $CaCl_2$ 1mM reduz fortemente o fluxo eletrosmótico na eletroforese capilar.[4] A eletrosmose é restaurada adicionando-se 3 mM de EDTA ao tampão. Sugira uma explicação.

Notas e Referências

1. L. S. Ettre, *LCGC* **1999**, *17*, 1104; F. H. Spedding, *Disc. Faraday Soc.* **1949**, *7*, 214. Veja também F. A. Settle, "Analytical Chemistry and the Manhattan Project," *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 36A.

2. L. S. Ettre, *LCGC* **2006**, *24*, 390.

3. Y.-L. Hong and G. Kim, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 3390.

4. Z. D. Sandlin, M. Shou, J. G. Shackman, and R.T. Kennedy, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 7702.

Leitura Complementar

A. Manz, N. Pamme, and D. Iossifidis, *Bioanalytical Chemistry* (London: Imperial College Press, 2004).

J. S. Fritz and D. T. Gjerde, *Ion Chromatography*, 3rd ed. (New York: Wiley-VCH, 2000).

J. Weiss, *Handbook of Ion Chromatography* (Weinheim: Wiley-VCH, 2004). www.virtualcolumn.com–An Ion Chromatography Simulator. (See P. R. Haddad *et al.*, *J. Chem. Ed.* **2004**, *81*, 1293).

C.-S. Wu, ed., *Handbook of Size Exclusion Chromatography*, 2nd ed. (New York: Marcel Dekker, 2004).

G. A. Marson and B. Baptista, *Principles of Gel Permeation Chromatography: Interactive Software*, J. Chem. Ed. WebWare (http:/www.jce.divched.org/JCEDLib/WebWare/).

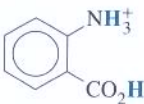
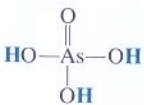
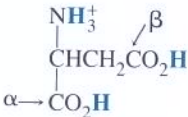
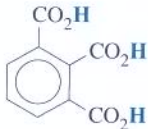
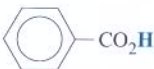
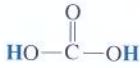
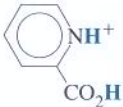
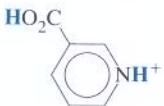
R. Weinberger, *Practical Capillary Electrophoresis*, 2nd ed. (San Diego: Academic Press, 2000).

J. R. Petersen and A. A. Mohammad, eds., *Clinical and Forensic Applications of Capillary Electrophoresis* (Totowa, NJ: Humana Press, 2001).

Apêndice A
Produtos de Solubilidade*

Fórmula	K_{ps}
Azidas: L = N_3^-	
CuL	$4{,}9 \times 10^{-9}$
AgL	$2{,}8 \times 10^{-9}$
Hg_2L_2	$7{,}1 \times 10^{-10}$
TlL	$2{,}2 \times 10^{-4}$
$PdL_2(\alpha)$	$2{,}7 \times 10^{-9}$
Bromatos: L = BrO_3^-	
$BaL \cdot H_2O$	$7{,}8 \times 10^{-6}$
AgL	$5{,}5 \times 10^{-5}$
TlL	$1{,}7 \times 10^{-4}$
PbL_2	$7{,}9 \times 10^{-6}$
Brometos: L = Br^-	
CuL	5×10^{-9}
AgL	$5{,}0 \times 10^{-13}$
Hg_2L_2	$5{,}6 \times 10^{-23}$
TlL	$3{,}6 \times 10^{-6}$
HgL_2	$1{,}3 \times 10^{-19}$
PbL_2	$2{,}1 \times 10^{-6}$
Carbonatos: L = CO_3^{2-}	
MgL	$3{,}5 \times 10^{-8}$
CaL (calcita)	$4{,}5 \times 10^{-9}$
CaL (aragonita)	$6{,}0 \times 10^{-9}$
SrL	$9{,}3 \times 10^{-10}$
BaL	$5{,}0 \times 10^{-9}$
Y_2L_3	$2{,}5 \times 10^{-31}$
La_2L_3	$4{,}0 \times 10^{-34}$
MnL	$5{,}0 \times 10^{-10}$
FeL	$2{,}1 \times 10^{-11}$
CoL	$1{,}0 \times 10^{-10}$
NiL	$1{,}3 \times 10^{-7}$
CuL	$2{,}3 \times 10^{-10}$
Ag_2L	$8{,}1 \times 10^{-12}$
Hg_2L	$8{,}9 \times 10^{-17}$
ZnL	$1{,}0 \times 10^{-10}$
CdL	$1{,}8 \times 10^{-14}$
PbL	$7{,}4 \times 10^{-14}$
Cianetos: L = CN^-	
AgL	$2{,}2 \times 10^{-16}$
Hg_2L_2	5×10^{-40}
ZnL_2	3×10^{-16}

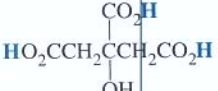
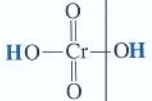
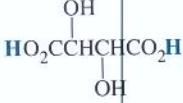
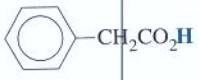
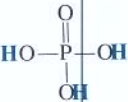
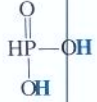
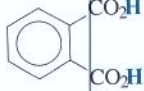
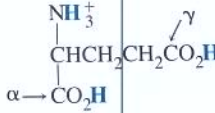
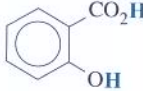
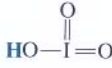
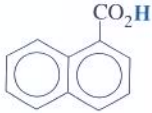
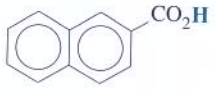
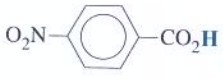
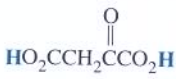
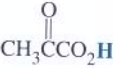
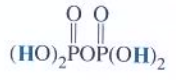
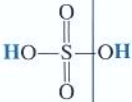
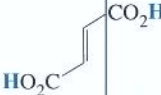
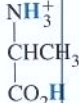
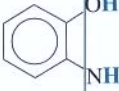
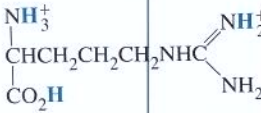
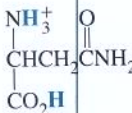
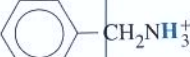
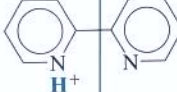
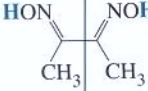
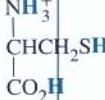
Fórmula	K_{ps}
Cloretos: L = Cl^-	
CuL	$1{,}9 \times 10^{-7}$
AgL	$1{,}8 \times 10^{-10}$
Hg_2L_2	$1{,}2 \times 10^{-18}$
TlL	$1{,}8 \times 10^{-4}$
PbL_2	$1{,}7 \times 10^{-5}$
Cobalticianetos: L = $Co(CN)_6^{3-}$	
Ag_3L	$3{,}9 \times 10^{-26}$
$(Hg_2)_3L_2$	$1{,}9 \times 10^{-37}$
Cromatos: L = CrO_4^{2-}	
BaL	$2{,}1 \times 10^{-10}$
CuL	$3{,}6 \times 10^{-6}$
Ag_2L	$1{,}2 \times 10^{-12}$
Hg_2L	$2{,}0 \times 10^{-9}$
Tl_2L	$9{,}8 \times 10^{-13}$
Ferrocianetos: L = $Fe(CN)_6^{4-}$	
Ag_4L	$8{,}5 \times 10^{-45}$
Zn_2L	$2{,}1 \times 10^{-16}$
Cd_2L	$4{,}2 \times 10^{-18}$
Pb_2L	$9{,}5 \times 10^{-19}$
Fluoretos: L = F^-	
LiL	$1{,}7 \times 10^{-3}$
MgL_2	$6{,}6 \times 10^{-9}$
CaL_2	$3{,}9 \times 10^{-11}$
SrL_2	$2{,}9 \times 10^{-9}$
BaL_2	$1{,}7 \times 10^{-6}$
LaL_3	2×10^{-19}
ThL_4	5×10^{-29}
PbL_2	$3{,}6 \times 10^{-8}$
Fosfatos: L = PO_4^{3-}	
$MgHL \cdot 3H_2O$ ($\rightleftharpoons Mg^{2+} + HL^{2-}$)	$1{,}7 \times 10^{-6}$
$CaHL \cdot 2H_2O$ ($\rightleftharpoons Ca^{2+} + HL^{2-}$)	$2{,}6 \times 10^{-7}$
SrHL ($\rightleftharpoons Sr^{2+} + HL^{2-}$)	$1{,}2 \times 10^{-7}$
BaHL ($\rightleftharpoons Ba^{2+} + HL^{2-}$)	$4{,}0 \times 10^{-8}$
LaL	$3{,}7 \times 10^{-23}$
$Fe_3L_2 \cdot 8H_2O$	1×10^{-36}
$FeL \cdot 2H_2O$	4×10^{-27}
$(VO)_3L_2$ ($\rightleftharpoons 3VO^{2+} + 2L^{3-}$)	8×10^{-26}
Ag_3L	$2{,}8 \times 10^{-18}$

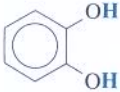
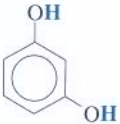
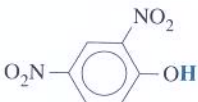
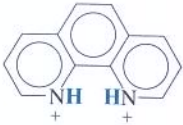
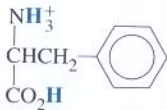
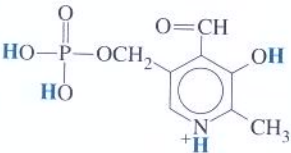
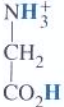
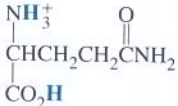
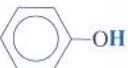
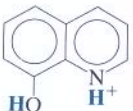
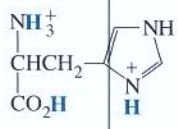
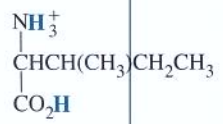
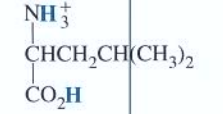
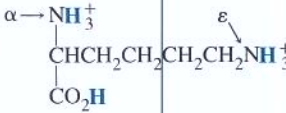
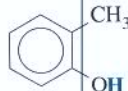
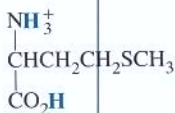
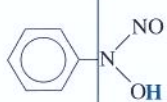
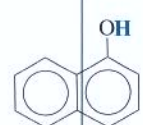
*Produtos de solubilidade geralmente se referem a 25°C e força iônica zero. As representações α, β e γ após algumas fórmulas se referem a formas cristalinas particulares.

(continua)

Fórmula	K_{ps}
Hg_2HL ($\rightleftharpoons Hg_2^{2+} + HL^{2-}$)	$4{,}0 \times 10^{-13}$
$Zn_3L_2 \cdot 4H_2O$	5×10^{-36}
Pb_3L_2	$3{,}0 \times 10^{-44}$
GaL	1×10^{-21}
InL	$2{,}3 \times 10^{-22}$
Hidróxidos: L = OH^-	
MgL_2 (amorfo)	6×10^{-10}
MgL_2 (brucita cristalina)	$7{,}1 \times 10^{-12}$
CaL_2	$6{,}5 \times 10^{-6}$
$BaL_2 \cdot 8H_2O$	3×10^{-4}
YL_3	6×10^{-24}
LaL_3	2×10^{-21}
CeL_3	6×10^{-22}
UO_2 ($\rightleftharpoons U^{4+} + 4OH^-$)	6×10^{-57}
UO_2L_2 ($\rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2OH^-$)	4×10^{-23}
MnL_2	$1{,}6 \times 10^{-13}$
FeL_2	$7{,}9 \times 10^{-16}$
CoL_2	$1{,}3 \times 10^{-15}$
NiL_2	6×10^{-16}
CuL_2	$4{,}8 \times 10^{-20}$
VL_3	$4{,}0 \times 10^{-35}$
CrL_3	$1{,}6 \times 10^{-30}$
FeL_3	$1{,}6 \times 10^{-39}$
CoL_3	3×10^{-45}
VOL_2 ($\rightleftharpoons VO^{2+} + 2OH^-$)	3×10^{-24}
PdL_2	3×10^{-29}
ZnL_2 (amorfo)	$3{,}0 \times 10^{-16}$
CdL_2 (β)	$4{,}5 \times 10^{-15}$
HgO (vermelho) ($\rightleftharpoons Hg^{2+} + 2OH^-$)	$3{,}6 \times 10^{-26}$
Cu_2O ($\rightleftharpoons 2Cu^+ + 2OH^-$)	4×10^{-30}
Ag_2O ($\rightleftharpoons 2Ag^+ + 2OH^-$)	$3{,}8 \times 10^{-16}$
AuL_3	3×10^{-6}
AlL_3 (α)	3×10^{-34}
GaL_3 (amorfo)	10^{-37}
InL_3	$1{,}3 \times 10^{-37}$
SnO ($\rightleftharpoons Sn^{2+} + 2OH^-$)	6×10^{-27}
PbO (amarelo) ($\rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^-$)	8×10^{-16}
PbO (vermelho) ($\rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^-$)	5×10^{-16}
Iodatos: L = IO_3^-	
CaL_2	$7{,}1 \times 10^{-7}$
SrL_2	$3{,}3 \times 10^{-7}$
BaL_2	$1{,}5 \times 10^{-9}$
YL_3	$7{,}1 \times 10^{-11}$
LaL_3	$1{,}0 \times 10^{-11}$
CeL_3	$1{,}4 \times 10^{-11}$
ThL_4	$2{,}4 \times 10^{-15}$
UO_2L_2 ($\rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2IO_3^-$)	$9{,}8 \times 10^{-8}$
CrL_3	5×10^{-6}
AgL	$3{,}1 \times 10^{-8}$
Hg_2L_2	$1{,}3 \times 10^{-18}$
TlL	$3{,}1 \times 10^{-6}$
ZnL_2	$3{,}9 \times 10^{-6}$
CdL_2	$2{,}3 \times 10^{-8}$
PbL_2	$2{,}5 \times 10^{-13}$

Fórmula	K_{ps}
Iodetos: L = I^-	
CuL	1×10^{-12}
AgL	$8{,}3 \times 10^{-17}$
CH_3HgL ($\rightleftharpoons CH_3Hg^+ + I^-$)	$3{,}5 \times 10^{-12}$
CH_3CH_2HgL ($\rightleftharpoons CH_3CH_2Hg^+ + I^-$)	$7{,}8 \times 10^{-5}$
TlL	$5{,}9 \times 10^{-8}$
Hg_2L_2	$1{,}1 \times 10^{-28}$
SnL_2	$8{,}3 \times 10^{-6}$
PbL_2	$7{,}9 \times 10^{-9}$
Oxalatos: L = $C_2O_4^{2-}$	
CaL	$1{,}3 \times 10^{-8}$
SrL	4×10^{-7}
BaL	1×10^{-6}
La_2L_3	1×10^{-25}
ThL_2	$4{,}2 \times 10^{-22}$
UO_2L ($\rightleftharpoons UO_2^{2+} + C_2O_4^{2-}$)	$2{,}2 \times 10^{-9}$
Sulfatos: L = SO_4^{2-}	
CaL	$2{,}4 \times 10^{-5}$
SrL	$3{,}2 \times 10^{-7}$
BaL	$1{,}1 \times 10^{-10}$
RaL	$4{,}3 \times 10^{-11}$
Ag_2L	$1{,}5 \times 10^{-5}$
Hg_2L	$7{,}4 \times 10^{-7}$
PbL	$6{,}3 \times 10^{-7}$
Sulfetos: L = S^{2-}	
MnL (rosa)	3×10^{-11}
MnL (verde)	3×10^{-14}
FeL	8×10^{-19}
CoL (α)	5×10^{-22}
CoL (β)	3×10^{-26}
NiL (α)	4×10^{-20}
NiL (β)	$1{,}3 \times 10^{-25}$
NiL (γ)	3×10^{-27}
CuL	8×10^{-37}
Cu_2L	3×10^{-49}
Ag_2L	8×10^{-51}
Tl_2L	6×10^{-22}
ZnL (α)	2×10^{-25}
ZnL (β)	3×10^{-23}
CdL	1×10^{-27}
HgL (preto)	2×10^{-53}
HgL (vermelho)	5×10^{-54}
SnL	$1{,}3 \times 10^{-26}$
PbL	3×10^{-28}
In_2L_3	4×10^{-70}
Tiocianatos: L = SCN^-	
CuL	$4{,}0 \times 10^{-14}$
AgL	$1{,}1 \times 10^{-12}$
Hg_2L_2	$3{,}0 \times 10^{-20}$
TlL	$1{,}6 \times 10^{-4}$
HgL_2	$2{,}8 \times 10^{-20}$

Apêndice B

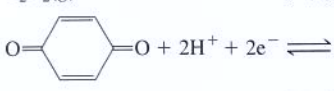
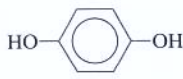
Constantes de Dissociação Ácidas

Nome	Estrutura*	pK_a[†]	K_a
Ácido acético (ácido etanoico)	$CH_3CO_2\mathbf{H}$	4,756	$1{,}75 \times 10^{-5}$
Ácido 2-aminobenzoico (ácido antranílico)	NH_3^+ $CO_2\mathbf{H}$	2,08 (CO_2H) 4,96 (NH_3)	$8{,}3 \times 10^{-3}$ $1{,}10 \times 10^{-5}$
Ácido arsênico (arsenato de hidrogênio)	O $\mathbf{H}O-As-O\mathbf{H}$ $O\mathbf{H}$	2,31 7,05 11,9	$4{,}9 \times 10^{-3}$ $8{,}9 \times 10^{-8}$ $1{,}3 \times 10^{-12}$
Ácido arsenioso (arsenito de hidrogênio)	$As(O\mathbf{H})_3$	9,29	$5{,}1 \times 10^{-10}$
Ácido aspártico	NH_3^+ β $CHCH_2CO_2\mathbf{H}$ $\alpha \rightarrow CO_2\mathbf{H}$	1,990 (α-CO_2H) 3,900 (β-CO_2H) 10,002 (NH_3)	$1{,}02 \times 10^{-2}$ $1{,}26 \times 10^{-4}$ $9{,}95 \times 10^{-11}$
Ácido benzeno-1,2,3-tricarboxílico (ácido hemimelítico)	$CO_2\mathbf{H}$ $CO_2\mathbf{H}$ $CO_2\mathbf{H}$	2,88 4,75 7,13	$1{,}32 \times 10^{-3}$ $1{,}78 \times 10^{-5}$ $7{,}4 \times 10^{-8}$
Ácido benzoico	$-CO_2\mathbf{H}$	4,202	$6{,}28 \times 10^{-5}$
Ácido bórico (borato de hidrogênio)	$B(O\mathbf{H})_3$	9,237 (12,74) (20°) (13,80) (20°)	$5{,}79 \times 10^{-10}$ $1{,}82 \times 10^{-13}$ $1{,}58 \times 10^{-14}$
Ácido bromoacético	$BrCH_2CO_2\mathbf{H}$	2,902	$1{,}25 \times 10^{-3}$
Ácido butanoico	$CH_3CH_2CH_2CO_2\mathbf{H}$	4,818	$1{,}52 \times 10^{-5}$
Ácido carbônico (carbonato de hidrogênio)	O $\mathbf{H}O-C-O\mathbf{H}$	6,351 10,329	$4{,}46 \times 10^{-7}$ $4{,}69 \times 10^{-11}$
Ácido 2-carboxílico piridina (ácido picolínico)	$N\mathbf{H}^+$ $CO_2\mathbf{H}$	(1,01) (CO_2H) 5,39 (NH)	$9{,}8 \times 10^{-2}$ $4{,}1 \times 10^{-6}$
Ácido 3-carboxílico piridina (ácido nicotínico)	$\mathbf{H}O_2C$ $N\mathbf{H}^+$	2,05 (CO_2H) 4,81 (NH)	$8{,}9 \times 10^{-3}$ $1{,}55 \times 10^{-5}$

(continua)

*Cada ácido está escrito na sua forma protonada. Os prótons estão indicados em **azul**.

[†]Os valores de pK_a se referem a 25°C, a menos que indicado em contrário. Os valores entre parênteses são considerados menos confiáveis.

FONTE: A. E. Martell, R. M. Smith, e R. J. Motekaitis, *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes*, NIST Standard Reference Database 46, Gaithersburg, MD, 2001.

Nome	Estrutura*	pK_a†	K_a
Ácido cianoacético	$NCCH_2CO_2\mathbf{H}$	2,472	$3,37 \times 10^{-3}$
Ácido *cis*-butenodioico (ácido maleico)	$HC(CO_2\mathbf{H})=CH(CO_2\mathbf{H})$ (cis)	1,92 6,27	$1,20 \times 10^{-2}$ $5,37 \times 10^{-7}$
Ácido cítrico (ácido 2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxílico)	$\mathbf{H}O_2CCH_2C(OH)(CO_2\mathbf{H})CH_2CO_2\mathbf{H}$	3,128 4,761 6,396	$7,44 \times 10^{-4}$ $1,73 \times 10^{-5}$ $4,02 \times 10^{-7}$
Ácido cloroacético	$ClCH_2CO_2\mathbf{H}$	2,865	$1,36 \times 10^{-3}$
Ácido cloroso (clorito de hidrogênio)	$\mathbf{H}OCl=O$	1,96	$1,10 \times 10^{-2}$
Ácido crômico (cromato de hidrogênio)	$\mathbf{H}O-Cr(=O)_2-O\mathbf{H}$	−0,2 (20°) 6,51	1,6 $3,1 \times 10^{-7}$
Ácido D-2,3-Di-hidroxibutenodioico (ácido D-tartárico)	$\mathbf{H}O_2CCH(OH)CH(OH)CO_2\mathbf{H}$	3,036 4,366	$9,20 \times 10^{-4}$ $4,31 \times 10^{-5}$
Ácido dicloroacético	$Cl_2CHCO_2\mathbf{H}$	(1,1)	8×10^{-2}
Ácido etilenodinitrilotetracético (EDTA)	$(\mathbf{H}O_2CCH_2)_2\overset{+}{N}\mathbf{H}CH_2CH_2\overset{+}{N}\mathbf{H}(CH_2CO_2\mathbf{H})_2$	(0,0)(CO_2H) (1,5)(CO_2H) 2,00 (CO_2H) 2,69 (CO_2H) 6,13 (NH) 10,37 (NH)	1,0 0,032 0,010 0,002 0 $7,4 \times 10^{-7}$ $4,3 \times 10^{-11}$
Ácido fenilacético	$C_6H_5-CH_2CO_2\mathbf{H}$	4,310	$4,90 \times 10^{-5}$
Ácido fórmico (ácido metanoico)	$HCO_2\mathbf{H}$	3,744	$1,80 \times 10^{-4}$
Ácido fosfórico (fosfato de hidrogênio)	$\mathbf{H}O-P(=O)(O\mathbf{H})-O\mathbf{H}$	2,148 7,198 12,375	$7,11 \times 10^{-3}$ $6,34 \times 10^{-8}$ $4,22 \times 10^{-13}$
Ácido fosforoso (fosfito de hidrogênio)	$HP(=O)(O\mathbf{H})-O\mathbf{H}$	(1,5) 6,78	3×10^{-2} $1,66 \times 10^{-7}$
Ácido ftálico (ácido 1,2-dicarboxílico benzeno)	$C_6H_4(CO_2\mathbf{H})_2$ (1,2)	2,950 5,408	$1,12 \times 10^{-3}$ $3,90 \times 10^{-6}$
Ácido glutâmico	$\overset{\alpha}{CO_2\mathbf{H}}-CH(NH_3^+)CH_2CH_2\overset{\gamma}{CO_2\mathbf{H}}$	2,16 (α-CO_2H) 4,30 (γ-CO_2H) 9,96 (NH_3)	$6,9 \times 10^{-3}$ $5,0 \times 10^{-5}$ $1,10 \times 10^{-10}$
Ácido 1,6-hexanodioico (ácido adípico)	$\mathbf{H}O_2CCH_2CH_2CH_2CH_2CO_2\mathbf{H}$	4,424 5,420	$3,77 \times 10^{-5}$ $3,80 \times 10^{-6}$
Ácido hidrazoico (azida de hidrogênio)	$\mathbf{H}N=\overset{+}{N}=\overset{-}{N}$	4,65	$2,2 \times 10^{-5}$
Ácido hidroxiacético (ácido glicólico)	$HOCH_2CO_2\mathbf{H}$	3,832	$1,48 \times 10^{-4}$

Nome	Estrutura*	pK_a†	K_a
Ácido 2-hidroxibenzoico (ácido salicílico)	CO_2H, OH	2,972 (CO_2H) (13,7) (OH)	$1{,}07 \times 10^{-3}$ 2×10^{-14}
Ácido hipocloroso (hipoclorito de hidrogênio)	HOCl	7,53	$3{,}0 \times 10^{-8}$
Ácido hipofosforoso (hiposfosfito de hidrogênio)	$H_2P(=O)OH$	(1,3)	5×10^{-2}
Ácido iminodiacético	$H_2\overset{+}{N}(CH_2CO_2H)_2$	1,85 (CO_2H) 2,84 (CO_2H) 9,79 (NH_2)	$1{,}41 \times 10^{-2}$ $1{,}45 \times 10^{-3}$ $1{,}62 \times 10^{-10}$
Ácido iódico (iodato de hidrogênio)	$HO{-}I(=O){=}O$	0,77	0,17
Ácido iodoacético	ICH_2CO_2H	3,175	$6{,}68 \times 10^{-4}$
Ácido malônico (ácido propanodioico)	$HO_2CCH_2CO_2H$	2,847 5,696	$1{,}42 \times 10^{-3}$ $2{,}01 \times 10^{-6}$
Ácido mercaptoacético (ácido tioglicólico)	$HSCH_2CO_2H$	3,64 (CO_2H) 10,61 (SH)	$2{,}3 \times 10^{-4}$ $2{,}5 \times 10^{-11}$
Ácido 1-naftoico	CO_2H	3,67	$2{,}1 \times 10^{-4}$
Ácido 2-naftoico	CO_2H	4,16	$6{,}9 \times 10^{-5}$
Ácido nitrilotriacético	$H\overset{+}{N}(CH_2CO_2H)_3$	(1,0) (CO_2H) (25°) 2,0 (CO_2H) (25°) 2,940 (CO_2H) (20°) 10,334 (NH) (20°)	0,10 0,010 $1{,}15 \times 10^{-3}$ $4{,}63 \times 10^{-11}$
Ácido 4-nitrobenzoico	$O_2N{-}C_6H_4{-}CO_2H$	3,442	$3{,}61 \times 10^{-4}$
Ácido nitroso	$HON{=}O$	3,15	$7{,}1 \times 10^{-4}$
Ácido oxálico (ácido etanodioico)	HO_2CCO_2H	1,27 4,266	$5{,}37 \times 10^{-2}$ $5{,}42 \times 10^{-5}$
Ácido oxoacético (ácido glioxílico)	$HC(=O)CO_2H$	3,46	$3{,}5 \times 10^{-4}$
Ácido oxobutanodioico (ácido oxaloacético)	$HO_2CCH_2C(=O)CO_2H$	2,56 4,37	$2{,}8 \times 10^{-3}$ $4{,}3 \times 10^{-5}$
Ácido 2-oxopropanoico (ácido pirúvico)	$CH_3C(=O)CO_2H$	2,48	$3{,}3 \times 10^{-3}$
Ácido 1,5-pentanodioico (ácido glutárico)	$HO_2CCH_2CH_2CH_2CO_2H$	4,345 5,422	$4{,}52 \times 10^{-5}$ $3{,}78 \times 10^{-6}$
Ácido pirofosfórico (difosfato de hidrogênio)	$(HO)_2P(=O)OP(=O)(OH)_2$	0,83 2,26 6,72 9,46	0,15 $5{,}5 \times 10^{-3}$ $1{,}9 \times 10^{-7}$ $3{,}5 \times 10^{-10}$
Ácido propanoico	$CH_3CH_2CO_2H$	4,874	$1{,}34 \times 10^{-5}$
Ácido propenoico (ácido acrílico)	$H_2C{=}CHCO_2H$	4,258	$5{,}52 \times 10^{-5}$
Ácido succínico (ácido butanodioico)	$HO_2CCH_2CH_2CO_2H$	4,207 5,636	$6{,}21 \times 10^{-5}$ $2{,}31 \times 10^{-6}$

Nome	Estrutura*	pK_a†	K_a
Ácido sulfúrico (sulfato de hidrogênio)	$HO-S(=O)_2-OH$	1,987 (pK_2)	$1{,}03 \times 10^{-2}$
Ácido sulfuroso (sulfito de hidrogênio)	$HOS(=O)OH$	1,857 7,172	$1{,}39 \times 10^{-2}$ $6{,}73 \times 10^{-8}$
Ácido tiossulfúrico (tiossulfato de hidrogênio)	$HOS(=O)_2SH$	(0,6) (1,6)	0,3 0,03
Ácido *trans*-butenodioico (ácido fumárico)	$HO_2C-CH=CH-CO_2H$	3,02 4,48	$9{,}5 \times 10^{-4}$ $3{,}3 \times 10^{-5}$
Ácido tricloroacético	Cl_3CCO_2H	(0,5)	0,3
Alanina	$NH_3^+CH(CH_3)CO_2H$	2,344 (CO_2H) 9,868 (NH_3)	$4{,}53 \times 10^{-3}$ $1{,}36 \times 10^{-10}$
Aminobenzeno (anilina)	$C_6H_5NH_3^+$	4,601	$2{,}51 \times 10^{-5}$
2-Aminoetanol (etanolamina)	$HOCH_2CH_2NH_3^+$	9,498	$3{,}18 \times 10^{-10}$
2-Aminofenol	$2\text{-}HOC_6H_4NH_3^+$	4,70 (NH_3) (20°) 9,97 (OH) (20°)	$2{,}0 \times 10^{-5}$ $1{,}05 \times 10^{-10}$
Amônia	NH_4^+	9,245	$5{,}69 \times 10^{-10}$
Arginina	$NH_3^+CH(CO_2H)CH_2CH_2CH_2NHC(=NH_2^+)NH_2$	1,823 (CO_2H) 8,991 (NH_3) (12,1) (NH_2)	$1{,}50 \times 10^{-2}$ $1{,}02 \times 10^{-9}$ 8×10^{-13}
Asparagina	$NH_3^+CH(CO_2H)CH_2C(=O)NH_2$	2,16 (CO_2H) 8,73 (NH_3)	$6{,}9 \times 10^{-3}$ $1{,}86 \times 10^{-9}$
Benzilamina	$C_6H_5CH_2NH_3^+$	9,35	$4{,}5 \times 10^{-10}$
2,2′-Bipiridina	$(C_5H_4N)(C_5H_4NH^+)$	4,34	$4{,}6 \times 10^{-5}$
Butano-2,3-diona dioxima (dimetilglioxima)	$CH_3C(=NOH)C(=NOH)CH_3$	10,66 12,0	$2{,}2 \times 10^{-11}$ 1×10^{-12}
Butilamina	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_3^+$	10,640	$2{,}29 \times 10^{-11}$
Cianato de hidrogênio	$HOC\equiv N$	3,48	$3{,}3 \times 10^{-4}$
Cianeto de hidrogênio	$HC\equiv N$	9,21	$6{,}2 \times 10^{-10}$
Cicloexilamina	$C_6H_{11}NH_3^+$	10,567	$2{,}71 \times 10^{-11}$
Cisteína	$NH_3^+CH(CO_2H)CH_2SH$	(1,7) (CO_2H) 8,36 (SH) 10,74 (NH_3)	2×10^{-2} $4{,}4 \times 10^{-9}$ $1{,}82 \times 10^{-11}$

(*continua*)

Nome	Estrutura*	pK_a[†]	K_a
Dietilamina	$(CH_3CH_2)_2NH_2^+$	11,00	$1,10 \times 10^{-11}$
1,2-Di-hidroxibenzeno (catecol)	[estrutura: benzeno com OH em posições 1,2]	9,41 (13,3)	$3,9 \times 10^{-10}$ $5,0 \times 10^{-14}$
1,3-Di-hidroxibenzeno (resorcinol)	[estrutura: benzeno com OH em posições 1,3]	9,30 11,06	$5,0 \times 10^{-10}$ $8,7 \times 10^{-12}$
Dimetilamina	$(CH_3)_2NH_2^+$	10,774	$1,68 \times 10^{-11}$
2,4-Dinitrofenol	O_2N–[benzeno]–OH, NO_2	4,114	$7,69 \times 10^{-5}$
Etano-1,2-ditiol	$HSCH_2CH_2SH$	8,85 (30°) 10,43 (30°)	$1,4 \times 10^{-9}$ $3,7 \times 10^{-11}$
Etilamina	$CH_3CH_2NH_3^+$	10,673	$2,12 \times 10^{-11}$
Etilenodiamina (1,2-diaminoetano)	$H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3$	6,848 9,928	$1,42 \times 10^{-7}$ $1,18 \times 10^{-10}$
1,10-Fenantrolina	[estrutura: fenantrolina diprotonada, NH⁺ HN⁺]	1,8 4,91	0,016 $1,38 \times 10^{-5}$
Fenilalanina	NH_3^+–CHCH$_2$–[benzeno], CO_2H	2,20 (CO_2H) 9,31 (NH_3)	$6,3 \times 10^{-3}$ $4,9 \times 10^{-10}$
Fluoreto de hidrogênio	HF	3,17	$6,8 \times 10^{-4}$
5-Fosfato-piridoxal	HO–P(=O)(HO)–OCH$_2$–[piridínio: O=CH, OH, CH$_3$, N⁺H]	1,4 (POH) 3,44 (OH) 6,01 (POH) 8,45 (NH)	0,04 $3,6 \times 10^{-4}$ $9,8 \times 10^{-7}$ $3,5 \times 10^{-9}$
Glicina (ácido aminoacético)	NH_3^+–CH_2–CO_2H	2,350 (CO_2H) 9,778 (NH_3)	$4,47 \times 10^{-3}$ $1,67 \times 10^{-10}$
Glutamina	NH_3^+–CHCH$_2$CH$_2$C(=O)NH$_2$, CO_2H	2,19 (CO_2H) 9,00 (NH_3)	$6,5 \times 10^{-3}$ $1,00 \times 10^{-9}$
Guanidina	H_2N–C(=$\overset{+}{N}H_2$)–NH_2	(13,5) (27°)	3×10^{-14}
Hidroxibenzeno (fenol)	[benzeno]–OH	9,997	$1,01 \times 10^{-10}$
Hidroxilamina	$HO\overset{+}{N}H_3$	5,96	$1,10 \times 10^{-6}$
8-Hidroxiquinolina (oxina)	[estrutura: quinolina com HO e N–H⁺]	4,94 (NH) 9,82 (OH)	$1,15 \times 10^{-5}$ $1,51 \times 10^{-10}$

Nome	Estrutura*	pK_a†	K_a
Histidina	NH_3^+ / $CHCH_2$–(anel imidazólio: NH, $\overset{+}{N}$H) / CO_2H	(1,6) (CO_2H) 5,97 (NH) 9,28 (NH_3)	$2{,}5 \times 10^{-2}$ $1{,}07 \times 10^{-6}$ $5{,}2 \times 10^{-10}$
Imidazol (1,3-diazol)	(anel imidazólio: NH^+, N–H)	6,993	$1{,}02 \times 10^{-7}$
Isoleucina	NH_3^+ / $CHCH(CH_3)CH_2CH_3$ / CO_2H	2,318 (CO_2H) 9,758 (NH_3)	$4{,}81 \times 10^{-3}$ $1{,}75 \times 10^{-10}$
Leucina	NH_3^+ / $CHCH_2CH(CH_3)_2$ / CO_2H	2,328 (CO_2H) 9,744 (NH_3)	$4{,}70 \times 10^{-3}$ $1{,}80 \times 10^{-10}$
Lisina	$\alpha \rightarrow NH_3^+$ / $CHCH_2CH_2CH_2CH_2NH_3^+$ ($\leftarrow \varepsilon$) / CO_2H	(1,77) (CO_2H) 9,07 (α-NH_3) 10,82 (ε-NH_3)	$1{,}70 \times 10^{-2}$ $8{,}5 \times 10^{-10}$ $1{,}51 \times 10^{-11}$
2-Mercaptoetanol	$HSCH_2CH_2OH$	$9{,}7_5$	$1{,}8 \times 10^{-10}$
Metilamina	$CH_3\overset{+}{N}H_3$	10,645	$2{,}26 \times 10^{-11}$
4-Metilanilina (*p*-toluidina)	CH_3–C_6H_4–$\overset{+}{N}H_3$	5,080	$8{,}32 \times 10^{-6}$
2-Metilfenol (*o*-cresol)	C_6H_4(CH_3)(OH) (orto)	10,31	$4{,}9 \times 10^{-11}$
4-Metilfenol (*p*-cresol)	CH_3–C_6H_4–OH	10,26	$5{,}5 \times 10^{-11}$
Metionina	NH_3^+ / $CHCH_2CH_2SCH_3$ / CO_2H	2,18 (CO_2H) 9,08 (NH_3)	$6{,}6 \times 10^{-3}$ $8{,}3 \times 10^{-10}$
Morfolina (peridro-1,4-oxazina)	O(anel)NH_2^+	8,492	$3{,}22 \times 10^{-9}$
N-Nitrosofenilidroxilamina (cupferron)	C_6H_5–N(NO)(OH)	4,16	$6{,}9 \times 10^{-5}$
1-Naftol	$C_{10}H_7$–OH (posição 1)	9,416	$3{,}84 \times 10^{-10}$
2-Naftol	$C_{10}H_7$–OH (posição 2)	9,573	$2{,}67 \times 10^{-10}$
Nitroetano	$CH_3CH_2NO_2$	8,57	$2{,}7 \times 10^{-9}$
4-Nitrofenol	O_2N–C_6H_4–OH	7,149	$7{,}10 \times 10^{-8}$

(*continua*)

Nome	Estrutura*	pK_a[†]	K_a
2-Oxopentanodioico (ácido α-cetoglutárico)	$HO_2CCH_2CH_2C(=O)CO_2H$	1,90 4,44	$1{,}26 \times 10^{-2}$ $3{,}6 \times 10^{-5}$
Peróxido de hidrogênio	HOOH	11,65	$2{,}2 \times 10^{-12}$
Piperazina (peridro-1,4-diazina)	$H_2\overset{+}{N}C_4H_8\overset{+}{N}H_2$ (anel)	5,333 9,731	$4{,}65 \times 10^{-6}$ $1{,}86 \times 10^{-10}$
Piperidina	$C_5H_{10}\overset{+}{N}H_2$ (anel)	11,125	$7{,}50 \times 10^{-12}$
Piridina (azina)	$C_5H_5NH^+$ (anel)	5,20	$6{,}3 \times 10^{-6}$
Prolina	anel pirrolidínio $\overset{+}{N}H_2$ –CO_2H	1,952 (CO_2H) 10,640 (NH_2)	$1{,}12 \times 10^{-2}$ $2{,}29 \times 10^{-11}$
Propilamina	$CH_3CH_2CH_2NH_3^+$	10,566	$2{,}72 \times 10^{-11}$
Serina	$NH_3^+CH(CH_2OH)CO_2H$	2,187 (CO_2H) 9,209 (NH_3)	$6{,}50 \times 10^{-3}$ $6{,}18 \times 10^{-10}$
Sulfeto de hidrogênio	H_2S	7,02 14,0	$9{,}5 \times 10^{-8}$ 1×10^{-14}
Tiocianato de hidrogênio	$HSC{\equiv}N$	(1,1)	0,08
Tirosina	$NH_3^+CH(CH_2C_6H_4OH)CO_2H$	2,41 (CO_2H) 8,67 (NH_3) 11,01 (OH)	$3{,}9 \times 10^{-3}$ $2{,}1 \times 10^{-9}$ $9{,}8 \times 10^{-12}$
Treonina	$NH_3^+CH(CHOHCH_3)CO_2H$	2,088 (CO_2H) 9,100 (NH_3)	$8{,}17 \times 10^{-3}$ $7{,}94 \times 10^{-10}$
Trietanolamina	$(HOCH_2CH_2)_3NH^+$	7,762	$1{,}73 \times 10^{-8}$
Trietilamina	$(CH_3CH_2)_3NH^+$	10,72	$1{,}9 \times 10^{-11}$
1,2,3-Triidroxibenzeno (pirogalol)	$C_6H_3(OH)_3$	8,96 11,00 (14,0) (20°)	$1{,}10 \times 10^{-9}$ $1{,}00 \times 10^{-11}$ 10^{-14}
Trimetilamina	$(CH_3)_3NH^+$	9,799	$1{,}59 \times 10^{-10}$
Triptofano	$NH_3^+CH(CH_2\text{-indolil})CO_2H$	2,37 (CO_2H) 9,33 (NH_3)	$4{,}3 \times 10^{-3}$ $4{,}7 \times 10^{-10}$
Tris(idroximetil)amino-metano (tris ou tam)	$(HOCH_2)_3CNH_3^+$	8,072	$8{,}47 \times 10^{-9}$
Valina	$NH_3^+CH(CH(CH_3)_2)CO_2H$	2,286 (CO_2H) 9,719 (NH_3)	$5{,}18 \times 10^{-3}$ $1{,}91 \times 10^{-10}$

Apêndice C

Potenciais-Padrão de Redução

Reação*	E° (volts)
Alumínio	
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	−1,677
$Al(OH)_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Al(s) + 4OH^-$	−2,328
Arsênio	
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	0,575
$H_3AsO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons As(s) + 3H_2O$	0,247 5
$As(s) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons AsH_3(g)$	−0,238
Bário	
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	−2,906
Berílio	
$Be^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Be(s)$	−1,968
Boro	
$2B(s) + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons B_2H_6(g)$	−0,150
$B_4O_7^{2-} + 14H^+ + 12e^- \rightleftharpoons 4B(s) + 7H_2O$	−0,792
$B(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons B(s) + 3H_2O$	−0,889
Bromo	
$BrO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons BrO_3^- + H_2O$	1,745
$HOBr + H^+ + e^- \; \frac{1}{2}Br_2(l) + H_2O$	1,584
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2(l) + 3H_2O$	1,513
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1,098
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1,078
$Br_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3Br^-$	1,062
$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Br^- + 2OH^-$	0,766
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 6OH^-$	0,613
Cádmio	
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	−0,402
$Cd(NH_3)_4^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) + 4NH_3$	−0,613
Cálcio	
$Ca(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CaH_2(s)$	0,776
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	−2,868
$Ca(acetato)^+ + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s) + acetato^-$	−2,891
$CaSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s) + SO_4^{2-}$	−2,936
Carbono	
$C_2H_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_2H_4(g)$	0,731
$O{=}C_6H_4{=}O + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HO{-}C_6H_4{-}OH$	0,700
$CH_3OH + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O$	0,583
ácido deidroascórbico $+ 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ ácido ascórbico $+ H_2O$	0,390
$(CN)_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HCN(aq)$	0,373
$H_2CO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CH_3OH$	0,237
$C(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons CH_4(g)$	0,131 5
$HCO_2H + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2CO + H_2O$	−0,029
$CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CO(g) + H_2O$	−0,103 8
$CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HCO_2H$	−0,114
$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	−0,432
Cério	
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1,72 1,70 $HClO_4$ 1 F 1,44 H_2SO_4 1 F 1,61 HNO_3 1 F 1,47 HCl 1 F
$Ce^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ce(s)$	−2,336
Césio	
$Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs(s)$	−3,026
Chumbo	
$Pb^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}$	1,69 HNO_3 1 F
$PbO_2(s) + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O$	1,685
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1,458
$3PbO_2(s) + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Pb_3O_4(s) + 4OH^-$	0,269
$Pb_3O_4(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3PbO(s, \text{vermelho}) + 2OH^-$	0,224
$Pb_3O_4(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3PbO(s, \text{amarelo}) + 2OH^-$	0,207
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	−0,126
$PbF_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + 2F^-$	−0,350
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	−0,355
Cloro	
$HClO_2 + 2H^+ + 2e^- \; HOCl + H_2O$	1,674
$HClO + H^+ + e^- \; \frac{1}{2}Cl_2(g) + H_2O$	1,630
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + 3H_2O$	1,458
$Cl_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,396
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,360 4
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ClO_3^- + H_2O$	1,226
$ClO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HClO_2 + H_2O$	1,157
$ClO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons ClO_2 + H_2O$	1,130
$ClO_2 + e^- \rightleftharpoons ClO_2^-$	1,068
Cobalto	
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	1,92 1,817 H_2SO_4 8 F 1,850 HNO_3 4 F
$Co(NH_3)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+}$	0,1
$CoOH^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Co(s) + H_2O$	0,003
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	−0,282
$Co(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Co(s) + 2OH^-$	−0,746
Cobre	
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0,518

(continua)

* Todas as espécies são aquosas, a não ser que seja indicado o contrário.

Reação*	E° (volts)
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0,339
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	0,161
$CuCl(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + Cl^-$	0,137
$Cu(IO_3)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) + 2IO_3^-$	−0,079
$Cu(\text{etilenodiamina})_2^+ + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + 2\ \text{etilenodiamina}$	−0,119
$CuI(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + I^-$	−0,185
$Cu(EDTA)^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) + EDTA^{4-}$	−0,216
$Cu(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) + 2OH^-$	−0,222
$Cu(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + 2CN^-$	−0,429
$CuCN(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + CN^-$	−0,639
Cromo	
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,36
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3\ (s, \text{hidratado}) + 5OH^-$	−0,12
$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	−0,42
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	−0,74
$Cr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	−0,89
Enxofre	
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01
$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2SO_3$	0,57
$4SO_2 + 4H^+ + 6e^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2H_2O$	0,539
$SO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S(s) + 2H_2O$	0,450
$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	0,40
$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$	0,174
$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(aq)$	0,144
$S_4O_6^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HS_2O_3^-$	0,10
$5S(s) + 2e^- \rightleftharpoons S_5^{2-}$	−0,340
$2S(s) + 2e^- \rightleftharpoons S_2^{2-}$	−0,50
$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	−0,566
$SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons S(s) + 6OH^-$	−0,659
$SO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- \rightleftharpoons S(s) + 8OH^-$	−0,751
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$	−0,936
$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_4^{2-} + 4OH^-$	−1,130
$2SO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_6^{2-} + 4OH^-$	−1,71
Escândio	
$Sc^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Sc(s)$	−2,09
Estanho	
$Sn(OH)_3^+ + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+} + 6H_2O$	0,142
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0,139 HCl 1 F
$SnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2H_2O$	−0,094
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	−0,141
$SnF_6^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons Sn(s) + 6F^-$	−0,25
$Sn(OH)_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(OH)_3^- + 3OH^-$	−0,93
$Sn(s) + 4H_2O + 4e^- \rightleftharpoons SnH_4(g) + 4OH^-$	−1,316
$SnO_2(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SnO(s) + 2OH^-$	−0,961
Estrôncio	
$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr(s)$	−2,889
Ferro	
$Fe(\text{fenantrolina})_3^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe(\text{fenantrolina})_3^{2+}$	1,147
$Fe(\text{bipiridil})_3^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe(\text{bipiridil})_3^{2+}$	1,120
$FeOH^{2+} + H^+ + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2O$	0,900
$FeO_4^{2-} + 3H_2O + 3e^- \rightleftharpoons FeOOH(s) + 5OH^-$	0,80
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,771 0,732 HCl 1 F 0,767 $HClO_4$ 1 F 0,746 HNO_3 1 F 0,68 H_2SO_4 1 F
$FeOOH(s) + 3H^+ + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2H_2O$	0,74

Reação*	E° (volts)
$\text{ferricínio}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{ferroceno}$	0,400
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0,356
$FeOH^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s) + H_2O$	−0,16
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	−0,44
$FeCO_3(s) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s) + CO_3^{2-}$	−0,756
Flúor	
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	2,890
$F_2O(g) + 2H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2F^- + H_2O$	2,168
Fósforo	
$\frac{1}{4}P_4(s, \text{branco}) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons PH_3(g)$	−0,046
$\frac{1}{4}P_4(s, \text{vermelho}) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons PH_3(g)$	−0,088
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$	−0,30
$H_3PO_4 + 5H^+ + 5e^-\ \frac{1}{4}P_4(s, \text{branco}) + 4H_2O$	−0,402
$H_3PO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_2 + H_2O$	−0,48
$H_3PO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{4}P_4(s) + 2H_2O$	−0,51
Gálio	
$Ga^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ga(s)$	−0,549
$GaOOH(s) + H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Ga(s) + 3OH^-$	−1,320
Germânio	
$Ge^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ge(s)$	0,1
$H_4GeO_4 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ge(s) + 4H_2O$	−0,039
Hidrogênio	
$2H^+ + 2e^-\ H_2(g)$	0,000 0
$H_2O + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g) + OH^-$	−0,828 0
Índio	
$In^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons In(s)$	−0,338
$In^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons In^+$	−0,444
$In(OH)_3(s) + 3e^- \rightleftharpoons In(s) + 3OH^-$	−0,99
Iodo	
$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + H_2O$	1,589
$H_5IO_6 + 2H^+ + 2e^-\ HIO_3 + 3H_2O$	1,567
$HOI + H^+ + e^-\ \frac{1}{2}I_2(s) + H_2O$	1,430
$ICl_3(s) + 3e^-\ \frac{1}{2}I_2(s) + 3Cl^-$	1,28
$ICl(s) + e^-\ \frac{1}{2}I_2(s) + Cl^-$	1,22
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + 3H_2O$	1,210
$IO_3^- + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons HOI + 2H_2O$	1,154
$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,620
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,535
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	0,535
$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons I^- + 6OH^-$	0,269
Ítrio	
$Y^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Y(s)$	−2,38
Lantânio	
$La^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons La(s)$	−2,379
Lítio	
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	−3,040
Magnésio	
$Mg(OH)^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s) + H_2O$	−2,022
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	−2,360
$Mg(C_2O_4)(s) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s) + C_2O_4^{2-}$	−2,493
$Mg(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s) + 2OH^-$	−2,690
Manganês	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O$	1,692
$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$	1,56
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,507
$Mn_2O_3(s) + 6H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 3H_2O$	1,485
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1,230
$Mn(EDTA)^- + e^- \rightleftharpoons Mn(EDTA)^{2-}$	0,825
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0,56
$3Mn_2O_3(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2Mn_3O_4(s) + 2OH^-$	0,002
$Mn_3O_4(s) + 4H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3Mn(OH)_2(s) + 2OH^-$	−0,352

Reação*	E° (volts)	
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	$-1,182$	
$Mn(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s) + 2OH^-$	$-1,565$	
Mercúrio		
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0,908	
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$	0,852	
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$	0,796	
$Hg_2SO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + SO_4^{2-}$	0,614	
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	0,268 0,241	(eletrodo de calomelano saturado)
$Hg(OH)_3^- + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + 3OH^-$	0,231	
$Hg(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + 2OH^-$	0,206	
$Hg_2Br_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Br^-$	0,140	
$HgO(s, \text{amarelo}) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + 2OH^-$	0,098 3	
$HgO(s, \text{vermelho}) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + 2OH^-$	0,097 7	
Molibdênio		
$MoO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons MoO_2(s) + 4OH^-$	$-0,818$	
$MoO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- \rightleftharpoons Mo(s) + 8OH^-$	$-0,926$	
$MoO_2(s) + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Mo(s) + 4OH^-$	$-0,980$	
Níquel		
$NiOOH(s) + 3H^+ + e^- \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2H_2O$	2,05	
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	$-0,236$	
$Ni(CN)_4^{2-} + e^- \rightleftharpoons Ni(CN)_3^{2-} + CN^-$	$-0,401$	
$Ni(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s) + 2OH^-$	$-0,714$	
Nitrogênio		
$HN_3 + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2(g) + NH_4^+$	2,079	
$N_2O(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2(g) + H_2O$	1,769	
$2NO(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2O(g) + H_2O$	1,587	
$NO^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g)$	1,46	
$2NH_3OH^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+ + 2H_2O$	1,40	
$NH_3OH^+ + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$	1,33	
$N_2H_5^+ + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2NH_4^+$	1,250	
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$	0,984	
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O$	0,955	
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0,940	
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \quad \frac{1}{2}N_2O_4(g) + H_2O$	0,798	
$N_2(g) + 8H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2NH_4^+$	0,274	
$N_2(g) + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+$	$-0,214$	
$N_2(g) + 2H_2O + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2NH_3OH^+$	$-1,83$	
$\frac{3}{2}N_2(g) + H^+ + e^- \rightleftharpoons HN_3$	$-3,334$	
Ouro		
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au(s)$	1,69	
$Au^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Au^+$	1,41	
$AuCl_2^- + e^- \rightleftharpoons Au(s) + 2Cl^-$	1,154	
$AuCl_4^- + 2e^- \rightleftharpoons AuCl_2^- + 2Cl^-$	0,926	
Oxigênio		
$OH + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O$	2,56	
$O(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	2,430 1	
$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	2,075	
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,763	
$HO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	1,44	
$\frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	1,229 1	
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0,695	
$O_2(g) + H^+ + e^- \rightleftharpoons HO_2$	$-0,05$	
Paládio		
$Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s)$	0,915	
$PdO(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s) + H_2O$	0,79	
$PdCl_6^{4-} + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s) + 6Cl^-$	0,615	
$PdO_2(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons PdO(s) + 2OH^-$	0,64	
Platina		
$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s)$	1,18	
$PtO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Pt(s) + 2H_2O$	0,92	

Reação*	E° (volts)	
$PtCl_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s) + 4Cl^-$	0,755	
$PtCl_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	0,68	
Potássio		
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$	$-2,936$	
Prata		
$Ag^{2+} + e^- \rightleftharpoons Ag^+$	1,989	
$Ag^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Ag^+$	1,9	
$AgO(s) + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Ag_2O(s) + \frac{1}{2}H_2O$	1,40	
$Ag^+ + e^- \quad Ag(s)$	0,799 3	
$Ag_2C_2O_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + C_2O_4^{2-}$	0,465	
$AgN_3(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + N_3^-$	0,293	
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	0,222 0,197	(KCl saturado)
$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$	0,071	
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$	0,017	
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	$-0,152$	
$Ag_2S(s) + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + SH^-$	$-0,272$	
Rubídio		
$Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb(s)$	$-2,943$	
Selênio		
$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	1,150	
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Se(s) + 3H_2O$	0,739	
$Se(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Se(g)$	$-0,082$	
$Se(s) + 2e^- \rightleftharpoons Se^{2-}$	$-0,67$	
Silício		
$Si(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons SiH_4(g)$	$-0,147$	
$SiO_2(s, \text{quartzo}) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Si(s) + 2H_2O$	$-0,990$	
$SiF_6^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons Si(s) + 6F^-$	$-1,24$	
Sódio		
$Na^+ + \frac{1}{2}H_2(g) + e^- \rightleftharpoons NaH(s)$	$-2,367$	
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	$-2,714$ 3	
Tálio		
$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$	1,280 0,77 1,22 1,23 1,26	 HCl 1 F H_2SO_4 1 F HNO_3 1 F $HClO_4$ 1 F
$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl(s)$	$-0,336$	
Titânio		
$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	0,1	
$Ti^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+}$	$-0,9$	
$TiO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ti(s) + 2H_2O$	$-1,076$	
$TiF_6^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons Ti(s) + 6F^-$	$-1,191$	
$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti(s)$	$-1,60$	
Tungstênio		
$W(CN)_8^{3-} + e^- \rightleftharpoons W(CN)_8^{4-}$	0,457	
$W^{6+} + e^- \rightleftharpoons W^{5+}$	0,26	HCl 12 F
$WO_3(s) + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons W(s) + 3H_2O$	$-0,091$	
$W^{5+} + e^- \rightleftharpoons W^{4+}$	$-0,3$	HCl 12 F
$WO_2(s) + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons W(s) + 4OH^-$	$-0,982$	
$WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- \rightleftharpoons W(s) + 8OH^-$	$-1,060$	
Urânio		
$UO_2^+ + 4H^+ + e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	0,39	
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	0,273	
$UO_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons UO_2^+$	0,16	
$U^{4+} + e^- \rightleftharpoons U^{3+}$	$-0,577$	
$U^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons U(s)$	$-1,642$	
Vanádio		
$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	1,001	
$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0,337	
$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	$-0,255$	

(continua)

Reação*	E° (volts)
$V^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons V(s)$	−1,125
Xenônio	
$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons XeO_3 + 3H_2O$	2,38
$XeF_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Xe(g) + 2HF$	2,2
$XeO_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Xe(g) + 3H_2O$	2,1
Zinco	
$ZnOH^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + H_2O$	−0,497
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	−0,762
$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 4NH_3$	−1,04
$ZnCO_3(s) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + CO_3^{2-}$	−1,06
$Zn(OH)_3^- + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 3OH^-$	−1,183
$Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 4OH^-$	−1,199
$Zn(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 2OH^-$	−1,249
$ZnO(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 2OH^-$	−1,260
$ZnS(s) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + S^{2-}$	−1,405

Apêndice D

Números de Oxidação e Balanceamento de Equações Redox

O *número de oxidação*, ou *estado de oxidação*, é um sistema de contabilidade usado para rastrear o número de elétrons formalmente associados a um elemento em particular. O número de oxidação indica quantos elétrons foram dados ou recebidos por um átomo neutro quando ele forma um composto. Como os números de oxidação não possuem um significado físico real, eles são um tanto arbitrários e nem todos os químicos assinalam o mesmo número de oxidação para um determinado elemento em um composto pouco comum. Entretanto, existem algumas regras gerais que proporcionam um ponto de partida útil.

1. O número de oxidação de um elemento por si só – p. ex., $Cu(s)$ ou $Cl_2(g)$ – é 0.
2. O número de oxidação do H é quase sempre +1, exceto nos hidretos metálicos – p. ex., NaH, em que o H é –1.
3. O número de oxidação do oxigênio é quase sempre –2. As únicas exceções comuns são os peróxidos, em que dois átomos de oxigênio estão ligados e cada um possui um número de oxidação de –1. Dois exemplos são o peróxido de hidrogênio (H—O—O—H) e seu ânion ($H—O—O^-$). O número de oxidação do oxigênio no O_2 gasoso é 0.
4. Os metais alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) quase sempre têm um número de oxidação de +1. Os metais alcalino-terrosos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) quase sempre estão no estado de oxidação +2.
5. Os halogênios (F, Cl, Br, I) estão geralmente no estado de oxidação –1. As exceções ocorrem quando dois halogênios diferentes estão ligados um ao outro ou quando um halogênio está ligado a mais de um átomo. Quando halogênios diferentes estão ligados um ao outro assinalamos o número de oxidação –1 ao halogênio mais eletronegativo.

A soma dos números de oxidação de cada átomo em uma molécula tem que ser igual à carga da molécula. Na H_2O, por exemplo, temos

$$\begin{array}{lcl} \text{2 hidrogênios} & = 2(+1) = & +2 \\ \text{oxigênio} & = & \underline{-2} \\ \text{carga resultante} & & 0 \end{array}$$

No SO_4^{2-} o enxofre tem que ter um número de oxidação de +6, de modo que a soma dos números de oxidação seja –2:

$$\begin{array}{lcl} \text{oxigênio} & = 4(-2) = & -8 \\ \text{enxofre} & = & \underline{+6} \\ \text{carga resultante} & & -2 \end{array}$$

No benzeno (C_6H_6) o número de oxidação de cada carbono tem que ser –1, se o hidrogênio tiver o número +1. No cicloexano (C_6H_{12}), o número de oxidação de cada carbono tem que ser –2 pela mesma razão. Os carbonos no benzeno estão em um estado de oxidação maior que os do cicloexano.

O número de oxidação do iodo no ICl_2^- é +1. Isso não é usual, pois os halogênios são geralmente –1. Contudo, como o cloro é mais eletronegativo que o iodo, consideramos o Cl como –1, forçando desse modo o I a ser +1.

O número de oxidação do As no As_2S_3 é +3 e o valor para o S é –2. Isso é arbitrário, mas razoável. Como o S é mais eletronegativo que o As, fazemos o S negativo e o As positivo; e como o S está na mesma família do oxigênio, que geralmente é –2, consideramos o S como –2, deixando dessa forma o As como +3.

O número de oxidação do S no $S_4O_6^{2-}$ (tetrationato) é +2,5. O *estado de oxidação fracionário* ocorre porque seis átomos de O contribuem com –12. Como a carga é –2, os quatro átomos de S têm que contribuir com +10. O número de oxidação médio do S tem que ser $+\frac{10}{4} = 2{,}5$.

O número de oxidação do Fe no $K_3Fe(CN)_6$ é +3. Para fazer essa consideração reconhecemos primeiro o cianeto (CN^-) como um íon comum que possui uma carga –1. Seis íons cianeto dão –6, e três íons potássio (K^+) dão +3. Portanto, o Fe deve ter um número de oxidação de +3 para que a fórmula global seja neutra. Nessa abordagem não é necessário assinalar os números de oxidação do carbono e do nitrogênio individualmente, uma vez que reconhecemos que a carga do CN é –1.

Problemas

As respostas são fornecidas no fim deste apêndice.

1. Escreva o estado de oxidação do átomo em negrito em cada uma das seguintes espécies.

(a) **Ag**Br
(b) $\mathbf{S}_2O_3^{2-}$
(c) **Se**F_6
(d) $H\mathbf{S}_2O_3^-$
(e) $H\mathbf{O}_2$
(f) **N**O
(g) $\mathbf{Cr}^{3+}$
(h) $\mathbf{Mn}O_2$
(i) $\mathbf{Pb}(OH)_3^-$
(j) $\mathbf{Fe}(OH)_3$
(k) $\mathbf{Cl}O^-$
(l) $K_4\mathbf{Fe}(CN)_6$
(m) $\mathbf{Cl}O_2$
(n) $\mathbf{Cl}O_2^-$
(o) $\mathbf{Mn}(CN)_6^{4-}$
(p) $\mathbf{N}_2$
(q) $\mathbf{N}H_4^+$
(r) $\mathbf{N}_2H_5^+$
(s) $H\mathbf{As}O_3^{2-}$
(t) $(CH_3)_4\mathbf{Li}_4$
(u) $\mathbf{P}_4O_{10}$
(v) $\mathbf{C}_2H_6O$
(w) $\mathbf{V}O(SO_4)$
(x) $\mathbf{Fe}_3O_4$

2. Identifique o agente oxidante e o agente redutor no lado esquerdo de cada uma das seguintes reações.

(a) $Cr_2O_7^{2-} + 3Sn^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Sn^{4+} + 7H_2O$
(b) $4I^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2I_2 + 2H_2O$
(c) $5CH_3CH(=O) + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5CH_3C(=O)OH + 2Mn^{2+} + 3H_2O$

Balanceamento de Reações Redox

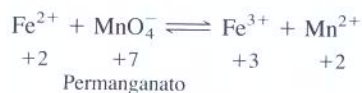
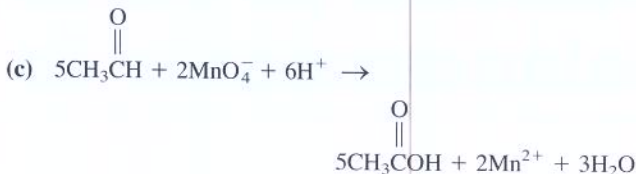
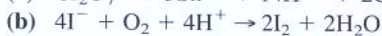
Para balancear uma reação envolvendo oxidação e redução temos que inicialmente identificar qual elemento é oxidado e qual elemento é reduzido. A seguir, dividimos a reação global em duas *meias-reações* imaginárias, uma envolvendo somente a oxidação e a outra envolvendo apenas a redução. Embora os elétrons livres nunca apareçam em uma reação global balanceada, eles aparecem nas meias-reações balanceadas. Se estivermos lidando com soluções aquosas iremos balancear cada meia-reação usando H_2O e H^+ ou OH^-, conforme necessário. *Uma reação é balanceada quando o número de átomos de cada elemento é o mesmo em ambos os lados e a carga resultante é a mesma em ambos os lados.*

Soluções Ácidas

Eis aqui as etapas que devemos seguir:

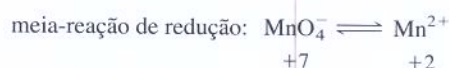
1. Assinale os números de oxidação dos elementos que são oxidados ou reduzidos.
2. Divida a reação em duas meias-reações, uma envolvendo oxidação e a outra redução.
3. Para cada meia-reação, faça o balanço do número de átomos que são oxidados ou reduzidos.
4. Faça o balanço dos elétrons envolvidos na variação do número de oxidação adicionando elétrons a um lado de cada meia-reação.
5. Faça o balanço dos átomos de oxigênio adicionando H_2O a um lado de cada meia-reação.
6. Faça o balanço dos átomos de H adicionando H^+ a um lado de cada meia-reação.
7. Multiplique cada meia-reação pelo número de elétrons da outra meia-reação, de modo que o número de elétrons de cada lado da reação global seja cancelado. A seguir, some as duas meias-reações e simplifique até os menores coeficientes inteiros.

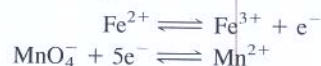
Exemplo **Balanceamento de uma Equação Redox**

Faça o balanço da seguinte equação usando H^+, mas não OH^-:

$$\underset{+2}{Fe^{2+}} + \underset{\substack{+7 \\ \text{Permanganato}}}{MnO_4^-} \rightleftharpoons \underset{+3}{Fe^{3+}} + \underset{+2}{Mn^{2+}}$$

Solução

1. *Assinale os números de oxidação.* Eles são assinalados para o Fe e o Mn em cada espécie na reação anterior
2. *Divida a reação em duas meias-reações.*

meia-reação de oxidação: $\underset{+2}{Fe^{2+}} \rightleftharpoons \underset{+3}{Fe^{3+}}$

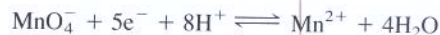
meia-reação de redução: $\underset{+7}{MnO_4^-} \rightleftharpoons \underset{+2}{Mn^{2+}}$

3. *Faça o balanço dos átomos que são oxidados ou reduzidos.* Como há apenas um Fe ou um Mn em cada espécie em cada lado da equação, os átomos de Fe ou Mn já estão balanceados.
4. *Faça o balanço dos elétrons.* Os elétrons são adicionados para levar em conta a variação em cada estado de oxidação.

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$$
$$MnO_4^- + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$$

No segundo caso, necessitamos de $5e^-$ no lado esquerdo para o Mn mudar de +7 para +2.

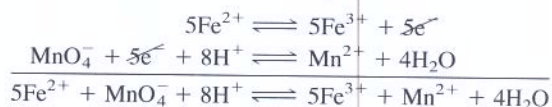
5. *Faça o balanço dos átomos de oxigênio.* Não existem átomos de oxigênio na meia-reação do Fe. Existem quatro átomos de oxigênio no lado esquerdo da reação do Mn, de modo que adicionamos quatro moléculas de H_2O no lado direito:

$$MnO_4^- + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

6. *Faça o balanço dos átomos de hidrogênio.* A equação do Fe já está balanceada. A equação do Mn precisa de $8H^+$ na esquerda.

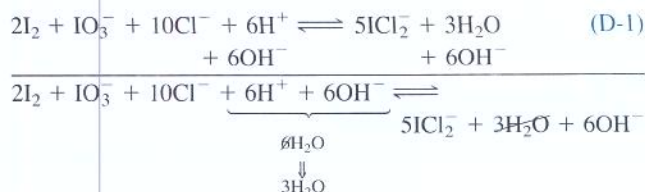
$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

Neste ponto, cada meia-reação tem que estar completamente balanceada (o mesmo número de átomos e de carga em cada lado), *ou você cometeu um erro.*

7. *Multiplique e some as reações.* Multiplicamos a equação do Fe por 5 e a equação do Mn por 1, e somamos:

$$5Fe^{2+} \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + \cancel{5e^-}$$
$$MnO_4^- + \cancel{5e^-} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$\overline{5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O}$$

A carga total em cada lado é +17, e encontramos o mesmo número de átomos de cada elemento em cada lado. A equação está balanceada.

Soluções Básicas

O método preferido por muitas pessoas para as soluções básicas é o de balancear a equação primeiro pelo H^+. A resposta pode então ser convertida para uma em que seja usado o OH^-. Isso é feito pela adição de um número de íons hidróxido em cada lado da equação igual ao número de íons H^+ que aparecem na equação. Por exemplo, para balancear a Equação D-1 com OH^- em vez de H^+ procedemos da seguinte maneira:

$$\begin{array}{l} 2I_2 + IO_3^- + 10Cl^- + 6H^+ \rightleftharpoons 5ICl_2^- + 3H_2O \qquad \text{(D-1)} \\ \qquad\qquad\qquad\quad + 6OH^- \qquad\qquad + 6OH^- \\ \hline 2I_2 + IO_3^- + 10Cl^- + \underbrace{6H^+ + 6OH^-}_{\substack{\not{6}H_2O \\ \Downarrow \\ 3H_2O}} \rightleftharpoons 5ICl_2^- + \cancel{3H_2O} + 6OH^- \end{array}$$

Percebendo que $6H^+ + 6OH^- = 6H_2O$, e cancelando $3H_2O$ em cada lado, temos o resultado final:

$$2I_2 + IO_3^- + 10Cl^- + 3H_2O \rightleftharpoons 5ICl_2^- + 6OH^-$$

Problemas

3. Faça o balanço das reações vistas a seguir usando H^+, mas não OH^-.

(a) $Fe^{3+} + Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Hg^{2+}$

(b) $Ag + NO_3^- \rightleftharpoons Ag^+ + NO$

(c) $VO^{2+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons V^{3+} + Sn^{4+}$

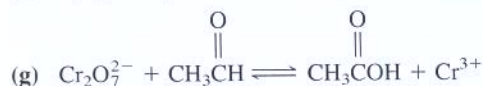
(d) $SeO_4^{2-} + Hg + Cl^- \rightleftharpoons SeO_3^{2-} + Hg_2Cl_2$

(e) $CuS + NO_3^- \rightleftharpoons Cu^{2+} + SO_4^{2-} + NO$

(f) $S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftharpoons I^- + S_4O_6^{2-}$

(g) $Cr_2O_7^{2-} + CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}H \rightleftharpoons CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH + Cr^{3+}$

(h) $MnO_4^{2-} \rightleftharpoons MnO_2 + MnO_4^-$

(i) $ClO_3^- \rightleftharpoons Cl_2 + O_2$

4. Faça o balanço das reações vistas a seguir usando OH^-, mas não H^+.

(a) $PbO_2 + Cl^- \rightleftharpoons ClO^- + Pb(OH)_3^-$

(b) $HNO_2 + SbO^+ \rightleftharpoons NO + Sb_2O_5$

(c) $Ag_2S + CN^- + O_2 \rightleftharpoons S + Ag(CN)_2^- + OH^-$

(d) $HO_2^- + Cr(OH)_3^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + OH^-$

(e) $ClO_2 + OH^- \rightleftharpoons ClO_2^- + ClO_3^-$

(f) $WO_3^- + O_2 \rightleftharpoons HW_6O_{21}^{5-} + OH^-$

Respostas dos Problemas

1.

(a)	+1	(i)	+2	(q)	−3
(b)	+2	(j)	+3	(r)	−2
(c)	+6	(k)	+1	(s)	+3
(d)	+2	(l)	+2	(t)	−4
(e)	−1/2	(m)	+4	(u)	+5
(f)	+2	(n)	+3	(v)	−2
(g)	+3	(o)	+2	(w)	+4
(h)	+4	(p)	0	(x)	+8/3

2.

	Agente oxidante	Agente redutor
(a)	$Cr_2O_7^{2-}$	Sn^{2+}
(b)	O_2	I^-
(c)	MnO_4^-	CH_3CHO

3. **(a)** $2Fe^{3+} + Hg_2^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + 2Hg^{2+}$

(b) $3Ag + NO_3^- + 4H^+ \rightleftharpoons 3Ag^+ + NO + 2H_2O$

(c) $4H^+ + 2VO^{2+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2V^{3+} + Sn^{4+} + 2H_2O$

(d) $2Hg + 2Cl^- + SeO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 + SeO_3^{2-} + H_2O$

(e) $3CuS + 8NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3Cu^{2+} + 3SO_4^{2-} + 8NO + 4H_2O$

(f) $2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2I^-$

(g) $Cr_2O_7^{2-} + 3CH_3CHO + 8H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3CH_3CO_2H + 4H_2O$

(h) $4H^+ + 3MnO_4^{2-} \rightleftharpoons MnO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O$

(i) $2H^+ + 2ClO_3^- \rightleftharpoons Cl_2 + \frac{5}{2}O_2 + H_2O$

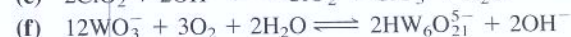
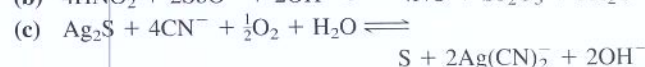
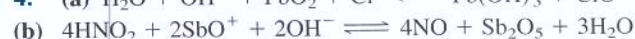
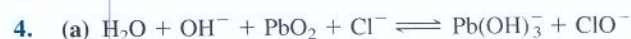
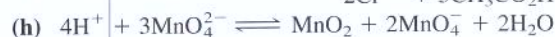
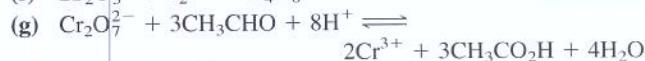
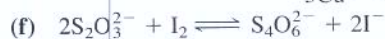
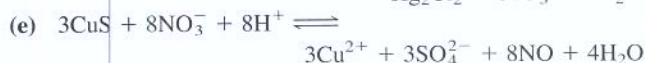
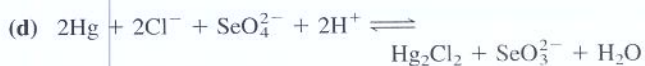
4. **(a)** $H_2O + OH^- + PbO_2 + Cl^- \rightleftharpoons Pb(OH)_3^- + ClO^-$

(b) $4HNO_2 + 2SbO^+ + 2OH^- \rightleftharpoons 4NO + Sb_2O_5 + 3H_2O$

(c) $Ag_2S + 4CN^- + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightleftharpoons S + 2Ag(CN)_2^- + 2OH^-$

(d) $2HO_2^- + Cr(OH)_3^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + OH^- + 2H_2O$

(e) $2ClO_2 + 2OH^- \rightleftharpoons ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O$

(f) $12WO_3^- + 3O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2HW_6O_{21}^{5-} + 2OH^-$

Glossário

abscissa O eixo horizontal (x) de um gráfico.
absorbância, A Definida como $A = \log(P_0/P)$, onde P_0 é a potência radiante da luz (potência por unidade de área) incidindo em um lado da amostra e P é a potência radiante emergindo do outro lado. Também é chamada de *densidade óptica*.
absorção Ocorre quando uma substância é *absorvida* por outra. Veja também **adsorção**.
absortividade molar, ε A constante de proporcionalidade na lei de Beer: $A = \varepsilon bc$, em que A é a absorbância, b é o caminho óptico e c é a molaridade da espécie absorvedora. Também chamada de *coeficiente de extinção*.
ácido Uma substância que aumenta a concentração de H^+ quando adicionado na água.
ácido carboxílico Uma molécula com a estrutura geral RCO_2H, onde R é qualquer grupo de átomos.
ácido de Brønsted-Lowry Um doador de próton (íon hidrogênio).
ácido de Lewis Substância que pode formar uma ligação química pelo compartilhamento de um par de elétrons doados por outra espécie.
ácido diprótico Tipo de ácido que pode doar dois prótons.
ácido e base poliprótico Compostos que podem doar ou aceitar mais de um próton.
ácidos e bases fortes Substâncias que estão completamente dissociadas (em H^+ ou OH^-) em água.
ácidos e bases fracos Substâncias cujas constantes de dissociação não são grandes.
ácidos e bases monopróticos Compostos que podem doar ou aceitar um próton.
acumulação Um processo em que um constituinte de uma solução, presente em nível de traço, é coprecipitado intencionalmente com o constituinte principal.
adição-padrão Uma técnica em que se mede primeiro um sinal analítico oriundo de uma amostra desconhecida. A seguir é adicionada uma quantidade conhecida de analito e registra-se o aumento no sinal. A partir da resposta é possível calcular qual a quantidade de analito que estava presente na amostra desconhecida.
adição proposital Adição de um composto conhecido (geralmente em uma concentração conhecida) a uma amostra desconhecida. Na espectrometria de massa de diluição isotópica a adição proposital envolve a adição de um isótopo não usual. Também chamada de *fortificação*.
adsorção Ocorre quando uma substância se liga à superfície de uma outra substância. Veja também **absorção**.
adsorção específica Processo em que as moléculas são mantidas firmemente presas a uma superfície por forças de van der Waals ou eletrostáticas.
aduto Produto formado quando uma base de Lewis se combina com um ácido de Lewis.
aerossol Uma suspensão de partículas de líquido, ou de partículas sólidas, muito pequenas em ar ou em um gás. Exemplos incluem fumaça e nevoeiro.
agente complexante auxiliar Uma espécie, tal como a amônia, que é adicionada à solução para estabilizar uma outra espécie e manter as outras espécies em solução. Ela se liga de forma suficientemente fraca para ser deslocada por um titulante.
agente de mascaramento Um reagente que reage seletivamente com um (ou mais) componente(s) de uma solução para evitar que um (ou mais) componente(s) interfiram na análise química.
agente oxidante ou **oxidante** Uma substância que recebe elétrons em uma reação química.
agente redutor ou **redutor** Uma substância que doa elétrons em uma reação química.
água deionizada Água que passou através de um trocador catiônico (na forma H^+) e um trocador aniônico (na forma OH^-) para remover íons da solução.
água-mãe A solução a partir da qual uma substância foi cristalizada.
água-régia Mistura 3:1 (vol/vol) de HCl concentrado (37% em massa) e HNO_3 concentrado (70% em massa).
alargamento por pressão Em espectroscopia, o alargamento da linha devido às colisões entre as moléculas.
algarismo significativo O número de algarismos significativos em uma quantidade é o número mínimo de algarismos necessários para expressar a quantidade em notação científica. Em dados experimentais o primeiro algarismo incerto é o último algarismo significativo.
alíquota Porção.
almofariz (gral) e pistilo Um almofariz é um frasco de cerâmica dura ou aço em que uma amostra sólida é pulverizada com uma ferramenta dura chamada de pistilo.
altura do prato, H O comprimento de uma coluna cromatográfica dividido pelo número de pratos teóricos na coluna.
altura equivalente a um prato teórico (AEPT) É o comprimento de uma coluna cromatográfica dividido pelo número de pratos teóricos da coluna.
amálgama Uma solução de qualquer coisa em mercúrio.
amina Um composto com a fórmula geral RNH_2, R_2NH ou R_3N, onde R é qualquer grupo de átomos.
aminoácido Um dos 20 blocos de construção das proteínas, tendo a estrutura geral

$$H_3\overset{+}{N}\underset{}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}CO_2^-$$

onde R é um substituinte diferente para cada ácido.
amostra aleatória Amostra bruta formada pela tomada aleatória de porções de um lote inteiro.
amostra bruta Material retirado do lote que está sendo analisado. A amostra é escolhida geralmente como sendo representativa do lote inteiro. Também chamada de *amostra representativa*.
amostra cega Veja **amostra para teste de performance**.
amostra composta Amostra representativa preparada a partir de um material heterogêneo. Se o material consiste em regiões distintas, a amostra composta é feita de porções de cada região com quantidades relativas proporcionais ao tamanho de cada região.
amostra de laboratório Porção da amostra bruta coletada para análise no laboratório. Ela deve possuir a mesma composição da amostra bruta.
amostra para controle de qualidade Veja **amostra para teste de performance**.
amostra para teste de performance Em uma série de medidas analíticas, uma amostra de teste de performance é inserida para ver se o procedimento dá resultados corretos quando o analista não conhece a resposta certa. O teste de performance é formulado por uma outra pessoa que não seja o analista para conter uma concentração conhecida do analito. Também chamada de *amostra de controle de qualidade* ou *amostra cega*.

amostra representativa Veja **amostra bruta**.
amostragem Processo de coleta de uma amostra representativa para análise.
ampère, A Um ampère é a corrente que produzirá uma força de exatamente 2×10^{-7} N/m, quando a corrente circular através de dois condutores paralelos "infinitamente" longos, de seção transversal desprezível, com um espaçamento de 1 m, no vácuo.
amperometria Medida da corrente elétrica com objetivos analíticos.
análise de nitrogênio pelo método Kjeldahl Procedimento para a análise de nitrogênio em compostos orgânicos. O composto é digerido com H_2SO_4 em ebulição para converter o nitrogênio em NH_4^+, que é tratado com base e destilado como NH_3 para dentro de uma solução ácida-padrão. O número de mols de ácido consumido é igual ao número de mols de NH_3 liberado pelo composto.
análise de traços Análise química de níveis muito baixos de analito, normalmente ppm ou menor.
análise eletrogravimétrica Técnica em que a massa de um depósito eletrolítico é usada para quantificar o analito.
análise espectrofotométrica Qualquer método que usa absorção de luz, emissão, reflexão ou espalhamento para medir concentrações químicas.
análise gravimétrica Qualquer método analítico que se baseie na medida da massa de uma substância (como um precipitado) para completar a análise.
análise por combustão Técnica na qual uma amostra é aquecida em atmosfera de O_2 para oxidá-la a CO_2 e H_2O, que são coletados e pesados ou medidos por cromatografia a gás. Modificações permitem a análise simultânea de N, S e halogênios.
análise por redissolução Uma técnica polarográfica sensível em que o analito é concentrado a partir de uma solução diluída por redução dentro de uma única gota (ou um filme) de Hg. Em seguida o Hg é analisado polarograficamente durante um processo de redissolução anódica. Alguns analitos podem ser concentrados por oxidação sobre um eletrodo diferente do Hg e redissolvidos em um processo de redução.
análise qualitativa O processo de determinação da identidade dos constituintes de uma substância.
análise quantitativa O processo de medir quanto de um constituinte está presente em uma substância.
análise termogravimétrica Uma técnica em que a massa de uma substância é medida quando a substância é aquecida. As variações na massa refletem a decomposição da substância, frequentemente em produtos bem definidos.
análise volumétrica Uma técnica em que o volume do material necessário para reagir com o analito é medido experimentalmente.
analito Substância que está sendo analisada.
anidro Adjetivo que caracteriza uma substância da qual foi retirada toda a água.
ânion Um íon carregado negativamente.
ânion carboxilato Base conjugada (RCO_2^-) de um ácido carboxílico.
anodo O eletrodo em que ocorre a oxidação. Na eletroforese é o eletrodo carregado positivamente.
anticorpo Uma proteína fabricada por um organismo para isolar moléculas estranhas ao organismo e marcá-las para destruição.
antígeno Uma molécula que é estranha a um organismo e que provoca a produção de anticorpos.
antilogaritmo O antilogaritmo de *a* é *b* se $10^a = b$.
aprisionamento a frio Técnica de injeção de cromatografia a gás sem divisor de fluxo em que o soluto é condensado bem abaixo do seu ponto de ebulição em uma banda estreita no início da coluna.
aprisionamento do solvente Técnica de injeção da cromatografia a gás sem divisão de fluxo em que o solvente é condensado próximo ao seu ponto de ebulição no início da coluna. Os solutos se dissolvem em uma banda estreita no solvente condensado.
aquosa Em água (como uma solução *aquosa*).
arranjo de diodos Conjunto de diodos semicondutores usado para detectar luz. O arranjo é usado normalmente para detectar a luz que tenha sido decomposta em seus comprimentos de onda. Uma banda pequena de comprimentos de onda alcança cada detector.
atividade, $\mathcal{A}$ O valor que substitui a concentração em uma expressão de equilíbrio termodinamicamente correta. A atividade de X é dada por $\mathcal{A}_X = [X]\gamma_X$, onde γ_X é o coeficiente de atividade e [X] é a concentração.
atmosfera, atm Uma atmosfera é definida como uma pressão de 101 325 Pa. Ela é igual à pressão exercida por uma coluna de 760 mm de Hg ao nível do mar.
atmosfera iônica Região da solução em torno de um íon ou de uma partícula carregada. Ela contém um excesso de íons de carga oposta à do íon ou da partícula carregada.
atomização Processo em que um composto é decomposto em alta temperatura em seus átomos.
átomo-grama Quantidade de um elemento contendo o número de Avogadro de átomos; é o mesmo que um mol do elemento.
autoabsorção Em uma medida de luminescência, uma concentração alta de moléculas do analito pode absorver a energia de excitação proveniente do analito excitado. Se a energia absorvida for dissipada como calor, em vez de luz, a fluorescência não aumenta proporcionalmente à concentração do analito. A concentração do analito pode ser tão alta que a fluorescência *diminui* com o aumento da concentração. Na espectroscopia atômica de emissão de chama há uma concentração menor de átomos no estado excitado na parte externa, mais fria, da chama do que na parte interna, mais quente. Os átomos frios podem absorver a emissão dos átomos quentes e, desse modo, diminuir o sinal observado.
autoprotólise Reação de um solvente neutro no qual duas moléculas da mesma espécie transferem um próton uma para a outra; por exemplo, $CH_3OH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + CH_3O^-$.
autotitulador Um dispositivo que libera quantidades medidas do titulante em uma solução e monitora uma propriedade tal como o pH ou o potencial do eletrodo após cada adição. O instrumento executa a titulação automaticamente, e pode determinar o ponto final automaticamente. Dados provenientes da titulação podem ser transferidos para uma planilha eletrônica para que mais tarde seja feita uma interpretação.
avaliação Na certificação de qualidade, é o processo de (1) coletar dados para mostrar que os procedimentos analíticos estão operando dentro dos limites especificados e (2) da verificação de que os resultados finais satisfazem os objetivos.
balança eletrônica Um dispositivo de pesagem que usa um motor auxiliar eletromagnético para equilibrar a carga no prato. A massa da carga é proporcional à corrente necessária para equilibrá-la.
balança mecânica Balança tendo um feixe de pivôs sobre um suporte. Massas-padrão são usadas para medir a massa de uma amostra desconhecida.
balanço de carga Relação em que a soma de todas as cargas positivas presentes na solução é igual ao módulo da soma de todas as cargas negativas na solução.
balanço de massa Afirmação de que a soma do número de mols de qualquer elemento em todas as suas formas presentes numa solução tem que ser igual ao número de mols daquele elemento liberado para a solução.
balão volumétrico Tipo de balão que tem um gargalo fino e comprido, com uma marca de calibração. Quando o nível de líquido está na marca de calibração o balão contém seu volume de líquido especificado.
base Substância que diminui a concentração de H^+ quando é adicionada a água.
base de Brønsted-Lowry Um receptor de próton (íon hidrogênio).
base de Lewis Substância que pode formar uma ligação química pelo compartilhamento de um par de elétrons com uma outra espécie.
biossensor Dispositivo que usa componentes biológicos, como enzimas, anticorpos ou DNA, combinados com sinais elétricos ópticos ou

outros para alcançar uma resposta altamente seletiva para um determinado analito.

bloqueio Ocorre quando um íon metálico se liga firmemente a um íon metálico indicador. Um indicador bloqueado não é adequado para uma titulação, pois não é observada nenhuma mudança de cor no ponto final.

bomba Vaso fechado para realização de reações em alta temperatura e alta pressão.

branco Uma amostra que se destina a não ter o analito. Ela pode ser preparada a partir de todos os reagentes, mas sem o analito, para ser usada em um procedimento analítico. O sinal do analito medido com o branco pode ser devido às impurezas nos reagentes ou, possivelmente, às interferências.

branco de campo Um branco da amostra é exposto às condições ambientais no local de coleta da amostra e transportado da mesma maneira que as outras amostras entre o laboratório e o campo.

branco para método Uma amostra que contém todos os constituintes, exceto o analito. O branco é usado através de todas as etapas de uma análise química, incluindo a preparação da amostra. O branco mede a resposta do método analítico a impurezas nos reagentes ou quaisquer outros efeitos causados por qualquer componente diferente do analito.

bureta Um tubo de vidro calibrado com uma torneira na parte inferior. Usada para liberar volumes conhecidos de líquido.

calcinação Aquecimento em alta temperatura de alguns precipitados gravimétricos para convertê-los em uma composição constante e conhecida que possa ser pesada.

calibração Processo que associa, e permite medir, uma quantidade física real (como massa, volume, força ou corrente elétrica) com uma quantidade indicada na escala de um instrumento.

capacidade do tampão, β Uma medida da capacidade de um tampão resistir a mudanças no pH. Quanto maior a capacidade do tampão, maior a resistência à mudança do pH. A definição da capacidade do tampão é $\beta = dC_b/d\text{pH} = -dC_a/d\text{pH}$, onde C_a e C_b são os números de mols de ácido, ou base, forte por litro necessários para produzir uma mudança de uma unidade no pH.

característica Parte de um logaritmo à esquerda da vírgula decimal.

carbono inorgânico Em amostras de águas naturais ou efluentes industriais, a quantidade de carbonato e bicarbonato dissolvidos.

carbono orgânico total Em uma amostra de água natural ou de efluente industrial, é a quantidade de CO_2 produzida quando a amostra é primeiro acidificada e purgada para remover o carbonato e o bicarbonato, e então é oxidada completamente pelo oxigênio a 900°C na presença de catalisador.

carbono total Em uma amostra de água natural ou de efluente industrial, é a quantidade de CO_2 produzida quando a amostra é completamente oxidada pelo oxigênio a 900°C na presença de um catalisador.

carcinogênico Um agente causador de câncer.

cátion Um íon carregado positivamente.

catodo Eletrodo no qual ocorre a redução. Na eletroforese é o eletrodo negativo.

cauda Banda cromatográfica assimétrica em que a última parte da banda elui muito lentamente. Frequentemente resulta da adsorção de um soluto em sítios pouco ativos na fase estacionária.

célula de colisão O estágio intermediário de um espectrômetro de massa *tandem*, no qual o íon precursor selecionado pelo primeiro estágio é fragmentado pelas colisões com as moléculas de gás.

certificação da qualidade Práticas que demonstram a confiabilidade dos dados analíticos.

chamuscar Em uma análise gravimétrica, o precipitado e o papel de filtro são inicialmente *secos* de modo suave. Então, o papel de filtro é *chamuscado* em uma temperatura média para destruir o papel sem deixar que ele se inflame. Finalmente, o precipitado é *queimado* em alta temperatura para convertê-lo na sua forma analítica.

cilindro graduado ou **proveta** Tubo com calibrações de volume ao longo de seu comprimento.

cocromatografia Ver **adição proposital**.

coeficiente angular Para uma reta cuja equação é $y = mx + b$, o valor de m é o coeficiente angular. Ele é a razão $\Delta y/\Delta x$ para qualquer segmento de reta.

coeficiente de atividade, γ O número pelo qual a concentração deve ser multiplicada para dar a atividade.

coeficiente de correlação O quadrado do coeficiente de correlação, R^2, é uma medida da qualidade do ajuste dos pontos experimentais a uma linha reta. Quanto mais próximo R^2 é igual a 1, melhor o ajuste.

coeficiente de seletividade Em relação ao eletrodo íon-seletivo, é uma medida da resposta relativa do eletrodo para dois íons diferentes. Na cromatografia de troca iônica o coeficiente de seletividade é a constante de equilíbrio para o deslocamento de um íon por outro a partir da resina.

coeficiente de variação É o desvio-padrão (s) expresso em porcentagem do valor médio ($\bar{x}$): coeficiente de variação = $100 \times s/\bar{x}$. Também chamado de *desvio-padrão relativo*.

colimação Processo que faz com que os raios de luz se propaguem paralelamente uns aos outros.

coloide Partícula dissolvida com diâmetro na faixa aproximada de 1 a 500 nm. É muito grande para ser considerada uma molécula, mas muito pequena para ser simplesmente um precipitado.

coluna capilar Em cromatografia, uma coluna cujas paredes estão revestidas com a fase estacionária.

coluna de proteção Ver **pré-coluna**.

coluna empacotada Uma coluna cromatográfica preenchida com partículas de fase estacionária.

coluna separadora Coluna de troca iônica usada para separar as espécies de analito na cromatografia iônica.

comprimento de onda, λ A distância entre as cristas consecutivas de uma onda.

concentração Expressão da quantidade por unidade de volume ou unidade de massa de uma substância. As medidas comuns de concentração são a molaridade (mol/L) e a molalidade (mol/kg de solvente).

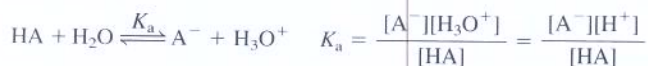
concentração analítica Veja **concentração formal**.

concentração formal É a molaridade de uma substância se ela não mudar sua forma química ao se dissolver. Representa o número total de mols de substância dissolvida em um litro de solução, independentemente de quaisquer reações que existam quando o soluto é dissolvido. Também chamada de *concentração analítica*.

condutividade térmica, κ Velocidade com que uma substância transporta calor (energia por unidade de tempo por unidade de área) através de um gradiente de temperatura (graus por unidade de distância). Fluxo de energia $[\text{J}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)] = -\kappa(dT/dx)$, onde κ é a condutividade térmica $[\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$ e dT/dx é o gradiente de temperatura (K/m).

constante de autoprotólise A constante de equilíbrio para uma reação de autoprotólise.

constante de dissociação ácida, K_a Constante de equilíbrio para a reação de um ácido, HA, com H_2O:

$$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \overset{K_a}{\rightleftharpoons} \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \qquad K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

constante de "dissociação" da base O mesmo que *constante de hidrólise da base*, K_b.

constante de equilíbrio, K Para a reação $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$, $K = \mathcal{A}_C^c \mathcal{A}_D^d / \mathcal{A}_A^a \mathcal{A}_B^b$, onde $\mathcal{A}_i$ é a atividade da i-ésima espécie. Se os coeficientes de atividade são ignorados, o que geralmente é feito neste livro, a constante de equilíbrio é escrita em termos das concentrações: $K = [\text{C}]^c[\text{D}]^d/[\text{A}]^a[\text{B}]^b$.

constante de estabilidade Veja **constante de formação**.

constante de Faraday $9{,}648\,533\,99 \times 10^4$ C/mol de carga.

constante de formação condicional A constante de equilíbrio para a formação de um complexo em um determinado conjunto de condições, tais como pH, força iônica e concentração da espécie complexante auxiliar. Também chamada de *constante de formação efetiva*.
constante de formação cumulativa, β_n A constante de equilíbrio para uma reação do tipo $M + nX \rightleftharpoons MX_n$. O mesmo que *constante de formação global*.
constante de formação efetiva Veja **constante de formação condicional**.
constante de formação escalonada, K_n A constante de equilíbrio para uma reação do tipo $ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$.
constante de formação geral, β_n Veja **constante de formação cumulativa**.
constante de formação, K_f A constante de equilíbrio para a reação de um metal com seus ligantes para formar um complexo metal-ligante. O mesmo que *constante de estabilidade*.
constante de hidrólise da base, K_b Constante de equilíbrio para a reação de uma base, B, com H_2O:

$$B + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} BH^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

contaminação intencional Na cromatografia, a cromatografia simultânea de um composto conhecido junto com um desconhecido. Se um conhecido e um desconhecido tiverem o mesmo tempo de retenção em várias colunas diferentes eles são provavelmente idênticos.
contraeletrodo Par do eletrodo de trabalho no transporte de corrente numa eletrólise. O mesmo que *eletrodo auxiliar*.
contraíon Íon com carga oposta ao íon de interesse.
controle de qualidade Medidas ativas tomadas para assegurar a exatidão e a precisão necessárias de uma análise química.
conversão interna Transição eletrônica isoenergética, não radiativa, entre estados de mesma multiplicidade de spin eletrônico.
coprecipitação Ocorre quando uma substância, cuja solubilidade não é ultrapassada, precipita junto com uma cuja solubilidade é ultrapassada.
correção do background Na espectroscopia atômica, um meio de distinguir o sinal devido ao analito do sinal devido à absorção, à emissão ou ao espalhamento pela chama, forno, plasma ou matriz da amostra.
correção Zeeman do background Técnica usada na espectroscopia atômica na qual os sinais do analito são deslocados para fora da faixa do monocromador do detector pela aplicação de um forte campo eletromagnético na amostra. O sinal que permanece é o background.
corrente, I Quantidade de carga fluindo através de um circuito por unidade de tempo (A/s).
corrente de carregamento Corrente elétrica que surge da carga ou descarga da dupla camada elétrica na interface eletrodo-solução. Também chamada de *corrente capacitiva* ou *corrente do condensador*.
corrente de difusão Na polarografia é a corrente observada quando a velocidade da reação é limitada pela velocidade de difusão do analito no sentido do eletrodo.
corrente faradaica Componente da corrente em uma pilha (ou uma célula) eletroquímica devido às reações de oxidação e de redução.
corrente residual A pequena corrente observada antes do potencial de decomposição em uma eletrólise.
coulomb, C Quantidade de carga por segundo que passa por qualquer ponto em um circuito quando a corrente é de um ampère. Há aproximadamente 96 485 coulombs em um mol de elétrons.
coulometria Uma técnica na qual a quantidade de analito é determinada medindo-se o número de coulombs necessários para a eletrólise completa.
crescimento da partícula Processo no qual o soluto cristaliza na superfície de cristais preexistentes.
cromatografia Técnica na qual as moléculas presentes na fase móvel são separadas devido às suas diferentes afinidades com a fase estacionária. Quanto maior a afinidade com a fase estacionária, mais tempo a molécula ficará retida.
cromatografia a gás Uma forma de cromatografia em que a fase móvel é um gás.
cromatografia analítica Cromatografia de pequenas quantidades de substância conduzida com o propósito de análise qualitativa, quantitativa ou ambas.
cromatografia capilar eletrocinética micelar Uma forma de eletroforese capilar em que um surfactante formador de micelas está presente. Os tempos de migração dos solutos dependem da fração de tempo gasta nas micelas.
cromatografia de adsorção Uma técnica na qual o soluto fica em equilíbrio entre a fase móvel e os sítios de adsorção na fase estacionária.
cromatografia de afinidade Uma técnica na qual um determinado soluto é retido por uma coluna em virtude de uma interação específica com uma molécula ligada covalentemente à fase estacionária.
cromatografia de camada fina Cromatografia líquida em que a fase estacionária reveste um vidro plano ou uma placa plástica. O soluto é colocado próximo ao fundo da placa. A extremidade do fundo da placa é colocada em contato com o solvente que se arrasta para cima, pela placa, devido à ação da capilaridade.
cromatografia de exclusão de tamanho Veja **cromatografia de exclusão molecular**.
cromatografia de exclusão molecular Uma técnica em que a fase estacionária tem uma estrutura porosa dentro da qual podem entrar moléculas pequenas, mas as moléculas grandes não podem. As moléculas são separadas pelo tamanho, com as moléculas maiores se movendo mais rapidamente do que as menores. Também chamada de *cromatografia de exclusão de tamanho*, *cromatografia de filtração em gel* ou *cromatografia de permeação em gel*.
cromatografia de fase normal Separação cromatográfica utilizando uma fase estacionária polar e uma fase móvel menos polar.
cromatografia de fase reversa Uma técnica na qual a fase estacionária é menos polar do que a fase móvel.
cromatografia de filtração em gel Veja **cromatografia de exclusão molecular**.
cromatografia de íon suprimido Separação de íons usando uma coluna de troca iônica seguida por um supressor (membrana ou coluna) para remover o eluente iônico.
cromatografia de partição Técnica em que a separação é alcançada pelo equilíbrio do soluto entre duas fases.
cromatografia de permeação em gel Veja **cromatografia de exclusão molecular**.
cromatografia de troca iônica Técnica na qual os íons do soluto são retidos por sítios de carga oposta na fase estacionária.
cromatografia iônica Separação de íons por troca iônica na CLAE.
cromatografia líquida Uma forma de cromatografia em que a fase móvel é um líquido.
cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) Uma técnica cromatográfica que usa para fase estacionária partículas muito pequenas e uma alta pressão para forçar o solvente a passar através da coluna.
cromatografia preparativa Cromatografia de grandes quantidades de material feita com o propósito de obter o material puro.
cromatógrafo Uma máquina usada para efetuar a cromatografia.
cromatograma Um gráfico mostrando a resposta do detector cromatográfico em função do tempo ou do volume de eluição.
cromatograma iônico total Um gráfico da resposta do detector contra o tempo quando um espectrômetro de massa monitora todos os íons que emergem de um cromatógrafo acima da uma razão *m/z* selecionada.
cromatograma reconstituído a partir de todos os íons Na cromatografia, um gráfico da soma das intensidades de todos os íons detectados em todas as massas (acima de um valor selecionado) contra o tempo.

cromatograma seletivo de íon Um gráfico da resposta do detector contra o tempo quando um espectrômetro de massa monitora apenas uma ou umas poucas espécies, com razões massa/carga (m/z) selecionadas, emergindo de um cromatógrafo.

cubeta Célula com paredes transparentes usada para se colocar as amostras para medidas espectrofotométricas.

curva de calibração Gráfico mostrando o valor de alguma propriedade contra a concentração do analito. Quando a propriedade correspondente de uma amostra desconhecida é medida, sua concentração pode ser determinada a partir do gráfico.

curva de titulação Um gráfico mostrando como a concentração de um reagente, ou uma propriedade física da solução, varia quando um reagente (o titulante) é adicionado ao outro (o analito).

curva normal de erro Uma distribuição gaussiana cuja área é unitária.

curva-padrão Um gráfico mostrando a resposta de uma técnica analítica para quantidades conhecidas do analito. Também chamada *curva de calibração*.

dados brutos Valores individuais de uma quantidade medida experimentalmente, tal como as áreas dos picos de um cromatograma ou os volumes de uma bureta.

dados tratados Concentrações ou quantidades de analito obtidas a partir dos dados brutos usando uma curva de calibração ou algum outro método de calibração.

decantar Separação do líquido de um sólido ou, talvez, de um outro líquido mais denso. A fase mais densa permanece na parte inferior.

demanda total de oxigênio Em uma amostra de água natural ou de efluente industrial, é a quantidade de O_2 necessária para a oxidação completa das espécies presentes na água a 900°C na presença de um catalisador.

densidade Uma grandeza adimensional igual à massa de uma substância dividida pela massa de um volume igual de água a 4°C. De forma aproximada, a densidade é idêntica à massa específica em g/mL.

derivatização Alteração química para prender um grupo a uma molécula de forma que ela possa ser detectada convenientemente. Alternativamente, o tratamento pode alterar a volatilidade ou a solubilidade.

desproporcionamento Uma reação em que um elemento em um estado de oxidação forma produtos contendo aquele elemento tanto num estado de oxidação menor quanto num estado de oxidação maior; p. ex., $2Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu(s)$.

dessecador Câmara selada na qual as amostras podem ser secas na presença de um dissecante e/ou fazendo-se vácuo através de uma bomba.

desvio-padrão Uma medida estatística da proximidade dos dados em relação ao valor médio. Para um conjunto finito de dados o desvio-padrão, s, é calculado pela fórmula

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma_i(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\Sigma_i(x_i^2)}{n-1} - \frac{(\Sigma_i x_i)^2}{n(n-1)}}$$

onde n é o número de resultados, x_i é um resultado individual e $\bar{x}$ é o resultado médio. Para um grande número de medidas s se aproxima de σ, o desvio-padrão verdadeiro da população, e $\bar{x}$ se aproxima de μ, a média verdadeira da população.

detecção indireta Detecção cromatográfica baseada na *ausência* de sinal de uma espécie secundária. Por exemplo, na cromatografia iônica uma espécie iônica absorvedora de luz pode ser adicionada ao eluente. O analito não absorvente substitui uma quantidade equivalente do eluente absorvedor de luz quando o analito emerge da coluna, diminuindo assim a absorbância do eluato.

detector de aerossol carregado Detector sensível, aproximadamente universal, para a cromatografia líquida em que o solvente é evaporado a partir do eluato para produzir um aerossol de partículas finas do soluto não volátil. Partículas do aerossol são carregadas pela adsorção de íons N_2^+ e fluem para um coletor que mede a carga total que alcança o detector contra o tempo.

detector de captura de elétrons Detector de cromatografia a gás que é particularmente sensível a compostos com átomos de halogênios, grupos nitro e outros grupos com alta afinidade eletrônica. O gás complementar (N_2 ou CH_4 a 5% em Ar) é ionizado pelos raios beta provenientes do ^{63}Ni para liberar elétrons que produzem uma corrente pequena e estável. Analitos com alta eletroafinidade capturam alguns elétrons e reduzem a corrente do detector.

detector de chama alcalino Detector de ionização por chama modificado para ser sensível a N e P. Esse detector produz íons quando o N ou o P entra em contato, na chama, com uma pérola de vidro contendo Rb_2SO_4. Também chamado de *detector de nitrogênio-fósforo*.

detector de condutividade térmica Dispositivo que detecta as substâncias eluídas por uma coluna de cromatografia a gás ao medir as variações na condutividade térmica da corrente de gás.

detector de espalhamento de luz por evaporação Detector de cromatografia líquida que faz uma névoa fina do eluato e evapora o solvente da névoa em uma região aquecida. As partículas restantes do soluto líquido ou sólido fluem por um feixe de *laser* e são detectadas devido à sua capacidade de espalhar a luz.

detector de fluorescência Detector utilizado na cromatografia líquida que usa uma radiação forte ou um laser para irradiar o eluato que emerge de uma coluna e detecta a emissão de radiação a partir de solutos fluorescentes.

detector de índice de refração Detector de cromatografia líquida que mede a mudança no índice de refração de um eluato quando o soluto emerge da coluna.

detector de ionização de chama Detector de cromatografia a gás no qual o soluto é queimado em uma chama de H_2/ar para produzir íons CHO^+. A corrente transportada através da chama por esses íons é proporcional à concentração das espécies suscetíveis no eluato.

detector eletroquímico Detector de cromatografia líquida que mede a corrente quando um soluto eletroativo emerge da coluna e passa pelo eletrodo de trabalho, mantido em um potencial fixo em relação ao eletrodo de referência. Também chamado de *detector amperométrico*.

detector fotométrico de chama Detector de cromatografia a gás que mede a emissão a partir de S e de P em uma chama de $H_2—O_2$.

detector quimiluminescente de enxofre Detector de cromatografia a gás para o elemento enxofre. A saída de um detector de ionização por chama é misturada com O_3 para formar um estado excitado do SO_2 que emite luz, que é então detectada.

detector ultravioleta Detector de cromatografia líquida que mede a absorbância ultravioleta de solutos emergindo da coluna.

diagrama de controle Um gráfico em que são registradas observações periódicas de um processo para determinar se o processo está dentro dos limites de controle especificados.

diálise Técnica na qual soluções são colocadas em qualquer um dos lados de uma membrana semipermeável que deixa passar as moléculas pequenas, mas não as moléculas maiores. As moléculas menores presentes nas duas soluções se difundem pela membrana e se equilibram entre os dois lados. As moléculas maiores ficam retidas no seu lado original.

difração Ocorre quando a radiação eletromagnética passa através de fendas com um espaçamento comparável ao comprimento de onda da radiação. A interferência das ondas provenientes de fendas adjacentes produz um espectro de radiação, com cada comprimento de onda emergindo em um ângulo diferente.

difusão longitudinal Difusão das moléculas do soluto em paralelo à direção do trajeto pela coluna cromatográfica.

digestão (1) Processo no qual um precipitado é mantido (geralmente a quente) na presença da água-mãe para promover a recristalização da partícula e o seu crescimento. Quanto mais puro, mais facilmente

filtráveis serão os cristais resultantes. (2) Qualquer tratamento químico no qual uma substância é decomposta para transformar o analito em uma forma mais adequada para análise.
dímero Uma molécula feita de duas unidades idênticas.
dissecante Agente secante.
dissociação ativada por colisão Fragmentação de um íon em um espectrômetro de massa por colisões de alta energia com as moléculas de gás. Nas interfaces de ionização química à pressão atmosférica ou *electrospray* a dissociação ativada por colisão na entrada para o filtro de massa pode ser promovida variando-se o potencial do cone seletor. Na espectrometria de massa *tandem* a dissociação ocorre em uma célula de colisão entre os dois separadores de massa.
distribuição de Boltzmann É a população relativa de dois estados em equilíbrio térmico:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-(E_2 - E_1)/kT}$$

onde N_i é a população do estado i, g_i é a degenerescência do estado i, E_i é a energia do estado i, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura em kelvin. A degenerescência refere-se ao número de estados com a mesma energia.
distribuição gaussiana Distribuição teórica de medidas em forma de sino quando todos os erros são aleatórios. O centro da curva é a média (μ), e a largura é caracterizada pelo desvio-padrão (σ). Uma distribuição gaussiana *normalizada*, também chamada de *curva normal de erro*, tem uma área igual a um e é dada por

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}$$

doador de prótons Um ácido de Brønsted-Lowry: uma molécula que pode fornecer H^+ para outra molécula.
dureza Concentração total de íons alcalino-terrosos em água natural, expressa em mg de $CaCO_3$ por litro de água como se todos os íons alcalino-terrosos presentes fossem $CaCO_3$.
dureza permanente Componente da dureza da água não devido aos bicarbonatos de metais alcalinoterrosos dissolvidos. Essa dureza permanece na água após a ebulição.
dureza temporária Componente da dureza da água devido aos bicarbonatos de alcalinoterrosos dissolvidos. É temporária porque a fervura provoca a precipitação dos carbonatos.
$E°$ Potencial-padrão de redução.
$E°'$ Potencial-padrão de redução efetivo em pH 7 (ou em outras condições especificadas).
E.C.S. Veja **eletrodo de calomelano saturado**.
EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) $(HO_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$, o reagente mais usado nas titulações complexométricas. Ele forma complexos 1:1 com praticamente todos os cátions com carga igual a 2 ou mais.
efeito de matriz Uma mudança no sinal analítico causada por qualquer outra coisa presente na amostra que não seja o analito.
efeito do íon comum Ocorre quando um sal é dissolvido numa solução que já contém um dos íons do sal. O sal é menos solúvel do que ele seria em uma solução sem aquele íon. É uma aplicação do princípio de Le Châtelier.
efeito quelato Observação de que um simples ligante multidentado forma complexos metálicos que são mais estáveis do que aqueles formados por vários ligantes individuais com os mesmos átomos ligantes.
electrospray (eletronebulizador) Método para interfaciar a cromatografia líquida e a espectrometria de massa. Um alto potencial aplicado ao líquido na saída da coluna cria gotículas carregadas em um aerossol fino. Os íons gasosos são oriundos dos íons que já estavam na fase móvel da coluna. É comum observar bases protonadas (BH^+), ácidos ionizados (A^-) e complexos formados entre o analito, M (que pode ser neutro ou carregado), e os íons estáveis; como o NH_4^+, Na^+, HCO_2^- ou $CH_3CO_2^-$, que já estavam na solução.
eletro-osmose Fluxo de fluido em um tubo capilar induzido por um campo elétrico. Os íons móveis na parte difusa da dupla camada na parede do capilar servem como uma "bomba". Também é chamada de *eletroendosmose*.
eletrodo Um dispositivo através do qual os elétrons fluem para dentro ou fora de espécies químicas envolvidas numa reação redox.
eletrodo auxiliar Par transportador de corrente do eletrodo de trabalho numa eletrólise. Também chamado *contraeletrodo*.
eletrodo combinado Consiste em um eletrodo de vidro com um eletrodo de referência concêntrico construídos em um único dispositivo.
eletrodo composto Um eletrodo íon-seletivo consistindo em um eletrodo convencional envolvido por uma barreira que é seletivamente permeável ao analito de interesse. Alternativamente, a região da barreira pode converter o analito externo em uma espécie diferente para a qual o eletrodo interno é sensível.
eletrodo de calomelano Eletrodo de referência comum baseado na meia-reação $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$.
eletrodo de calomelano saturado (E.C.S.) Um eletrodo de calomelano saturado com KCl. A meia-reação do eletrodo é $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$. O composto Hg_2Cl_2 é chamado de calomelano.
eletrodo de Clark Mede por amperometria a atividade do oxigênio dissolvido.
eletrodo de prata-cloreto de prata Um eletrodo de referência comum contendo um fio de prata revestido com AgCl em pasta e mergulhado em solução saturada com AgCl e (geralmente) KCl. A meia-reação é $AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$.
eletrodo de referência Tipo de eletrodo que mantém um potencial constante em relação ao qual o potencial de uma outra meia-pilha pode ser medido.
eletrodo de trabalho Eletrodo em que ocorre a reação de interesse.
eletrodo de vidro Tipo de eletrodo que tem uma fina membrana de vidro através da qual se desenvolve uma diferença de potencial dependente do pH. A diferença de potencial (e, portanto, o pH) é medida por um par de eletrodos de referência em cada lado da membrana.
eletrodo indicador O eletrodo que desenvolve um potencial cujo módulo depende da atividade de uma ou de mais espécies em contato com o eletrodo.
eletrodo íon-seletivo Tipo de eletrodo cujo potencial depende seletivamente da concentração de um íon em particular na solução.
eletrodo íon-seletivo de estado sólido Um eletrodo íon-seletivo que tem uma membrana sólida feita de um cristal de um sal inorgânico. O equilíbrio de troca iônica entre a solução e a superfície do cristal é responsável pelo potencial do eletrodo.
eletrodo íon-seletivo líquido Tipo de eletrodo que tem uma membrana hidrofóbica separando um eletrodo de referência interno da solução do analito. A membrana é saturada com um trocador iônico líquido dissolvido em um solvente apolar. O equilíbrio de troca iônica do analito entre o trocador iônico líquido e a solução aquosa faz com que surja o potencial do eletrodo.
eletrodo normal de hidrogênio (E.N.H.) O mesmo que eletrodo-padrão de hidrogênio, E.P.H.
eletrodo-padrão de hidrogênio (E.P.H.) ou **eletrodo normal de hidrogênio (E.N.H.)** Eletrodo que contém $H_2(g)$ borbulhando sobre uma superfície catalítica de Pt imersa em H^+ aquoso. As atividades do H_2 e do H^+ são ambas unitárias no eletrodo-padrão hipotético. A reação da pilha é $H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g)$.
eletroferograma Gráfico da resposta do detector contra o tempo para a eletroforese.
eletroforese Migração de íons em solução em um campo elétrico. Os cátions se movem na direção do catodo e os ânions se movem na direção do anodo.

eletroforese capilar Separação de uma mistura em seus componentes usando um campo elétrico forte, imposto entre as duas extremidades de um tubo capilar preenchido com solução eletrolítica.
eletroforese capilar de zona Forma de eletroforese capilar em que solutos iônicos são separados devido às diferenças em suas mobilidades eletroforéticas.
eletroforese capilar em gel Uma forma de eletroforese capilar em que o tubo é preenchido com um gel polimérico que serve como peneira para as macromoléculas. As moléculas maiores migram mais lentamente através do gel.
eletrólise Processo no qual a passagem de corrente elétrica faz ocorrer uma reação química.
eletrólito Substância que produz íons quando dissolvida.
eletrólito forte Eletrólito que está quase que totalmente dissociado em íons quando em solução.
eletrólito fraco Eletrólito que se dissocia só parcialmente em íons quando se dissolve.
eletrólito secundário Na eletroforese capilar é o tampão em que a separação é realizada. Também chamado de *tampão de corrida*.
eletrólito suporte Um sal não reativo adicionado em altas concentrações às soluções usadas em medidas voltamétricas. O eletrólito suporte transporta a maior parte da corrente de migração iônica e, portanto, diminui a migração coulombiana das espécies eletroativas para um nível desprezível. O eletrólito também diminui a resistência da solução.
eletronebulização Veja **electrospray**.
eletroquímica Utilização de medidas elétricas em um sistema químico com objetivos analíticos. Também se refere ao uso da eletricidade para direcionar uma reação química ou o uso de uma reação química para produzir eletricidade.
eluato ou **efluente** O que sai de uma coluna cromatográfica.
eluente O solvente aplicado no início de uma coluna cromatográfica.
eluição Processo de passagem de um líquido ou gás através de uma coluna de cromatografia.
eluição isocrática Cromatografia que usa um único solvente para a fase móvel.
eluição por gradiente Cromatografia em que a composição da fase móvel é progressivamente mudada para aumentar a força eluente do solvente.
empilhamento Em eletroforese, é o processo de concentração de íons numa banda estreita na interface de eletrólitos de baixa e alta condutividade. O empilhamento ocorre porque o campo elétrico no eletrólito diluído é mais forte do que o campo no eletrólito mais concentrado.
empuxo Força para cima exercida sobre um objeto em um líquido ou em um gás. Um objeto pesado no ar parece mais leve do que sua massa verdadeira de um valor igual à massa de ar que ele desloca.
emulsão Uma dispersão estável de líquidos imiscíveis, que pode ser feita por agitação vigorosa. O leite é uma emulsão de gordura em uma fase aquosa. As emulsões normalmente necessitam de um agente emulsificante (um surfactante) para serem estáveis. O agente emulsificante estabiliza a interface entre as duas fases através da sua afinidade pelas duas fases.
entropia Uma medida da "desordem" de uma substância.
enzima Proteína que catalisa uma reação química.
equação de Debye-Hückel Dá o coeficiente de atividade (γ) em função da força iônica (μ). A *equação de Debye-Hückel estendida*, aplicável a forças iônicas até cerca de 0,1 M, é $\log \gamma = [-0{,}51z^2\sqrt{\mu}]/[1 + (\alpha\sqrt{\mu}/305)]$, onde z é a carga iônica e α é o raio hidratado efetivo em picômetros.
equação de Henderson-Hasselbalch Uma forma logarítmica rearranjada da equação de equilíbrio de dissociação de um ácido:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

equação de Nernst Relaciona o potencial de uma pilha (E) com as atividades dos reagentes e produtos:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n\text{F}} \ln Q$$

onde R é a constante dos gases, T é a temperatura em kelvin, F é a constante de Faraday, Q é o quociente da reação e n é o número de elétrons transferidos na reação balanceada. E° é o potencial da pilha quando todas as atividades são unitárias.
equação de van Deemter Descreve a dependência da altura do prato cromatográfico (H) com a vazão linear (u, em unidades como m/s): $H = A + B/u + Cu$. A constante A depende dos processos de alargamento de banda, como os múltiplos caminhos de fluxo, que são independentes da vazão. B depende da velocidade de difusão do soluto na fase móvel. C depende na velocidade de transferência de massa entre as fases estacionária e móvel.
equação estendida de Debye-Hückel Veja **equação de Debye-Hückel**.
equação quadrática Uma equação que pode ser escrita na forma $ax^2 + bx + c = 0$.
equilíbrio O estado em que as velocidades direta e inversa de todas as reações são iguais, de modo que as concentrações de todas as espécies permanecem constantes.
equilíbrios acoplados Reações químicas reversíveis que têm uma espécie em comum. Por exemplo, o produto de uma reação poderia ser um reagente em outra reação.
equivalente Para uma reação redox, é a quantidade de reagente que pode doar ou receber um mol de elétrons. Para uma reação ácido-base, é a quantidade de reagente que pode doar ou receber um mol de prótons.
erro ácido Ocorre em soluções fortemente ácidas, onde os eletrodos de vidro tendem a indicar um valor de pH que é muito alto.
erro alcalino Veja **erro do sódio**.
erro aleatório Um tipo de erro que pode ser positivo ou negativo e não pode ser eliminado. Ele decorre das limitações de uma medida física. Também chamado de *erro indeterminado*.
erro de paralaxe O deslocamento aparente de um objeto quando o observador muda de posição. Ocorre quando a escala de um instrumento é vista de uma posição que não é perpendicular à escala. A leitura aparente não é a leitura verdadeira.
erro de titulação A diferença entre o ponto final observado e o ponto de equivalência verdadeiro em uma titulação.
erro definido Veja **erro sistemático**.
erro do indicador A diferença entre o ponto final de uma titulação dado pelo indicador e o ponto de equivalência verdadeiro.
erro do sódio Ocorre quando um eletrodo de vidro é colocado em uma solução fortemente alcalina contendo muito pouco H^+ e uma concentração alta de Na^+. O eletrodo começa a responder ao Na^+ como se ele fosse H^+, de modo que a leitura do pH é menor que o pH verdadeiro. Também chamado de *erro alcalino*.
erro indeterminado Veja **erro aleatório**.
erro sistemático Um tipo de erro devido a fatores instrumentais ou de procedimento que fazem com que uma medida seja sistematicamente muito grande ou muito pequena. O erro pode, em princípio, ser descoberto e corrigido. Também chamado de *erro determinado*.
espécie Os químicos se referem a qualquer elemento, composto ou íon de interesse como uma *espécie*.
espécie eletroativa Qualquer espécie que pode ser oxidada ou reduzida em um eletrodo.
especificações Na certificação de qualidade, são as orientações escritas descrevendo a qualidade que os resultados analíticos precisam ter e que precauções são necessárias em um método analítico.
especificidade Veja **seletividade**.
espectro de absorção Um gráfico de absorbância ou transmitância da luz contra comprimento de onda, frequência ou número de onda.
espectro de emissão Gráfico da intensidade de luminescência contra o comprimento de onda (ou frequência ou número de onda) de luminescência, usando um comprimento de onda de excitação fixo.

espectro de massa Na espectrometria de massa, é um gráfico que mostra a abundância relativa de cada íon em função de sua razão massa/carga.
espectro eletromagnético A faixa inteira da radiação eletromagnética, incluindo luz visível, ondas de rádio, raios X etc.
espectrofotometria Em um sentido amplo, qualquer método que utiliza a luz para medir concentrações químicas.
espectrofotômetro Um dispositivo usado para medir a absorção de luz. Inclui uma fonte de luz, um seletor de comprimento de onda (monocromador) e um dispositivo elétrico de detecção da luz.
espectrometria de massa Uma técnica em que moléculas gasosas são ionizadas, aceleradas por um campo elétrico e então separadas de acordo com suas massas.
espectrometria de massa tandem Veja **monitoramento seletivo de reação**.
espectrômetro de massa Um instrumento que converte moléculas gasosas em íons, acelera-os em um campo elétrico, separa-os de acordo com as suas razões massa/carga e então detecta a quantidade de cada espécie.
espectrômetro de massa quadrupolar de transmissão Um espectrômetro de massa que separa os íons pela passagem destes entre quatro cilindros metálicos onde se aplica diretamente corrente elétrica e campos elétricos oscilantes. Os íons ressonantes, com a razão carga/massa certa, passam através da câmara para o detector, enquanto os íons não ressonantes são defletidos dentro dos cilindros e são perdidos.
espectroscopia de absorção atômica Técnica na qual a absorção de luz pelos átomos gasosos livres presentes em uma chama ou forno é usada para medir a concentração.
espectroscopia de emissão atômica Técnica na qual a emissão de luz pelos átomos termicamente excitados em uma chama ou forno é usada para medir a concentração.
estado de oxidação Sistema de contabilidade usado para indicar quantos elétrons são ganhos ou perdidos por um átomo neutro quando ele forma um composto. Também chamado de *número de oxidação*.
estado excitado Qualquer estado de um átomo ou de uma molécula que tem mais do que a energia mínima possível.
estado fundamental Estado de um átomo ou molécula com a energia mínima possível.
estado-padrão O estado-padrão de um soluto é 1 M, e o estado-padrão de um gás é 1 bar. Sólidos e líquidos puros são considerados como em seus estados padrões. Quando escrevemos as constantes de equilíbrio as concentrações adimensionais são expressas como uma razão entre a concentração de cada espécie e a respectiva concentração no estado-padrão.
estado singleto Estado em que todos os spins eletrônicos estão emparelhados.
estado tripleto Um estado eletrônico em que existem dois elétrons não emparelhados.
estequiometria Cálculo das quantidades de substâncias envolvidas em uma reação química.
esterorradiano, er Unidade de ângulo sólido no SI. Existem 4π esterorradianos em uma esfera completa.
estria As raias que se observam em uma mistura líquida antes que as duas fases tenham se misturado. As raias surgem de regiões que refratam diferentemente a luz.
exatidão Uma medida da proximidade entre um valor medido e o valor "verdadeiro".
extensão Veja **faixa**.
extração O processo através do qual um soluto é transferido de uma fase para outra. O analito algumas vezes é removido de uma amostra por extração para um solvente que dissolve o analito.
extração em fase sólida Procedimento de pré-concentração em que uma solução passa por uma pequena coluna da fase estacionária cromatográfica, como C_{18} sobre sílica. Os solutos a níveis de traços, adsorvidos na coluna, podem ser eluídos com um pequeno volume de solvente com uma alta força eluente.
faixa de transição Para um indicador ácido-base, é a faixa de pH na qual ocorre a mudança de coloração. Para um indicador redox, é a faixa de potencial na qual ocorre a mudança de coloração.
faixa dinâmica Faixa de concentração do analito acima da qual uma mudança na concentração provoca uma mudança na resposta do detector.
faixa linear Faixa de concentração na qual a mudança na resposta do detector é proporcional à variação na concentração do analito.
faixa ou **intervalo** A diferença entre o maior valor e o menor valor em um conjunto de dados; também chamado de *extensão*. A faixa, em relação a um método analítico, também é o intervalo de concentração em que a linearidade, a acurácia e a precisão são aceitáveis.
falso negativo Uma conclusão de que a concentração de analito está abaixo de um certo limite quando, na realidade, a concentração está acima do limite.
falso positivo Uma conclusão de que a concentração de analito excede um certo limite quando, na realidade, a concentração está abaixo do limite.
fase estacionária Em cromatografia, a fase que não se move através da coluna.
fase estacionária ligada quimicamente Na CLAE, uma fase estacionária líquida ligada covalentemente ao suporte sólido.
fase móvel Na cromatografia, a fase que se movimenta através da coluna.
fator de diluição O fator (volume inicial do reagente)/(volume total da solução) usado para multiplicar a concentração inicial do reagente de modo determinar a concentração diluída.
fator de resposta, *F* A resposta relativa de um detector ao analito (X) e ao padrão interno (S): (sinal de X)/[X] = *F*(sinal de S)/[S]. Uma vez que tenhamos medido *F* com uma mistura-padrão, pode usá-lo para determinar [X] em uma amostra desconhecida se soubermos [S] e o quociente (sinal de X)/(sinal de S).
filtrado Líquido que passa através do filtro.
fluorescência Processo em que uma molécula emite um fóton 10^{-8} a 10^{-4} s após absorver um fóton. Ela resulta de uma transição entre os estados da mesma multiplicidade de spin (isto é, singleto $\longrightarrow$ singleto).
focalização isoelétrica Uma técnica na qual uma amostra contendo moléculas polipróticas é submetida a um forte campo elétrico em meio com um gradiente de pH. Cada espécie migra até alcançar a região de seu pH isoelétrico. Nessa região a molécula não tem nenhuma carga líquida, cessa a migração e permanece focalizada em uma banda estreita.
força do eluente, $\varepsilon°$ Uma medida da capacidade de um solvente em eluir solutos de uma coluna na cromatografia. A força do eluente é uma medida da energia de adsorção de um solvente na fase estacionária na cromatografia. Também chamada de *força do solvente*.
força do solvente Veja **força do eluente**.
força iônica, μ Dada por $\mu = \frac{1}{2}\Sigma_i c_i z_i^2$, onde c_i é a concentração do *i*-ésimo íon na solução e z_i é a carga do íon. A soma se estende para todos os íons em solução, incluindo os íons cujos coeficientes de atividade estão sendo calculados.
formalidade, F O mesmo que **concentração formal**.
forno de grafite Barra de grafite oca que pode ser aquecida eletricamente até cerca de 2 500 K para decompor e atomizar uma amostra para a espectroscopia atômica.
fortificação Veja **adição proposital**.
fosforescência Emissão de luz durante uma transição entre estados com multiplicidades de spin diferentes (exemplo, tripleto $\longrightarrow$ singleto). A fosforescência é mais lenta do que a fluorescência, com a emissão ocorrendo ~10^{-4} a 10^2 s após a absorção de um fóton.
fotômetro de chama Um dispositivo que usa a emissão atômica de chama e um fotômetro de filtro para quantificar Li, Na, K e Ca em amostras líquidas.

fóton "Partícula" de luz com energia $h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da luz.
fotoquímica Reação química iniciada pela absorção de um fóton.
fração de associação, α Para a reação de uma base (B) com H_2O, é a fração da base na forma BH^+. $\alpha = [BH^+]/([B] + [BH^+])$.
fração de dissociação, α Para a dissociação de um ácido (HA), é a fração do ácido na forma A^-. $\alpha = [A^-]/([HA] + [A^-])$.
fração molar O número de mols de uma substância em uma mistura dividido pelo número total de mols de todos os componentes presentes na mistura.
frequência, ν Número de oscilações de uma onda por segundo.
função p Logaritmo negativo (base 10) de uma grandeza: $pX = -\log X$.
fundente Na preparação da amostra, o fundente é um sólido que é fundido para dissolver uma amostra.
fusão O processo em que uma substância insolúvel é dissolvida em um sal fundido, como Na_2CO_3, Na_2O_2 ou KOH. Uma vez que a substância tenha sido dissolvida o fundido é resfriado, dissolvido em solução aquosa e analisado.
gás complementar Gás adicionado ao fluxo de saída da coluna de cromatografia a gás com o propósito de variar a vazão ou a composição do gás para otimizar a detecção do analito.
gás de arraste O gás da fase móvel na cromatografia a gás.
gel Partículas da fase estacionária na cromatografia, como o Sephadex ou a poliacrilamida, que são macias e flexíveis.
graus de liberdade Em estatística, é o número de observações independentes no qual um resultado é baseado.
green chemistry Princípios que pretendem mudar o nosso comportamento de uma maneira que ajudará a manter a Terra como um planeta habitável. A química verde procura desenvolver produtos e processos químicos para reduzir o uso de recursos e energia e a geração de rejeitos perigosos.
hertz, Hz Unidade de frequência, s^{-1}.
heterogêneo Aquilo que não é uniforme.
hidrólise "Reação com a água." A reação $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$ geralmente é chamada de hidrólise de uma base.
hipótese nula Em estatística, é a suposição de que duas quantidades não diferem uma da outra ou que dois métodos não dão resultados diferentes.
homogêneo Possui a mesma composição em toda parte.
imunoensaio Veja **teste imunológico**.
incerteza absoluta Expressão da margem de incerteza associada com uma medida. O erro absoluto também pode se referir à diferença entre um valor medido e o valor "verdadeiro".
incerteza relativa É a incerteza de uma quantidade dividida pelo valor da quantidade. Ela é geralmente expressa como uma porcentagem da quantidade medida.
inclusão Impureza que ocupa os sítios na rede em um cristal.
indicador Um composto que tem uma propriedade física (geralmente a cor) que muda abruptamente próximo ao ponto de equivalência de uma reação química.
indicador de adsorção Usado para as titulações por precipitação. Ele se liga ao precipitado e muda a cor quando a carga superficial do precipitado muda de sinal no ponto de equivalência.
indicador de íon metálico Um composto cuja cor muda quando ele se liga ao íon metálico.
indicador redox Um composto usado para determinar o ponto final de uma titulação redox devido ao fato de seus diferentes estados de oxidação possuírem cores diferentes. O potencial-padrão do indicador deve ser tal que sua cor muda próximo ao ponto de equivalência da titulação.
índice de refração, n A velocidade da luz em qualquer meio é c/n, onde c é a velocidade da luz no vácuo e n é o índice de refração do meio. O índice de refração também mede o ângulo no qual o raio de luz muda de direção quando passa de um meio para o outro. A lei de Snell estabelece que $n_1 \operatorname{sen} \theta_1 = n_2 \operatorname{sen} \theta_2$, onde n_i é o índice de refração para cada meio e θ_i é o ângulo do raio em relação à normal entre os dois meios.
injeção com divisão de fluxo Usada na cromatografia a gás capilar para injetar uma pequena fração da amostra dentro da coluna, enquanto o resto da amostra é descartado.
injeção na coluna Usada em cromatografia a gás para colocar uma amostra termicamente instável diretamente na coluna sem o aquecimento excessivo na porta de injeção. O soluto é condensado no início da coluna pela temperatura baixa e, então, a temperatura é aumentada para se começar a cromatografia.
injeção sem divisão de fluxo Usada na cromatografia a gás capilar para a análise a nível de traço e para análise quantitativa. A amostra inteira, em um solvente de baixo ponto de ebulição, é direcionada para a coluna, onde a amostra é concentrada pelo *aprisionamento do solvente* (condensação do solvente abaixo do seu ponto de ebulição) ou pelo *aprisionamento a frio* (condensação dos solutos bem abaixo dos seus pontos de ebulição). A coluna é, então, aquecida para iniciar a separação.
intensidade Potência por unidade de área de um feixe de radiação eletromagnética (W/m^2). Também chamada de *potência radiante* ou *irradiância*.
interferência Um fenômeno em que a presença de uma substância muda o sinal na análise de uma outra substância.
interferência de ionização Na espectroscopia atômica, é a diminuição da intensidade do sinal como resultado da ionização de átomos do analito.
interferência espectral Em espectroscopia atômica, qualquer processo físico que afeta a intensidade da luz no comprimento de onda analítico. Criada por substâncias que absorvem, espalham ou emitem luz com o comprimento de onda analítico.
interferência isobárica Na espectrometria de massa é a superposição de dois picos com aproximadamente a mesma massa. Por exemplo, $^{41}K^+$ e $^{40}ArH^+$ diferem de 0,01 unidade de massa atômica e aparecem como um único pico, a menos que a resolução do espectrômetro seja suficientemente grande para separá-los.
interferência química Na espectroscopia atômica, qualquer reação química que diminui a eficiência da atomização.
interpolação Estimativa do valor de uma grandeza que se situa entre dois valores conhecidos.
interpolação linear Forma de interpolação na qual se considera que a variação em uma dada quantidade é linear. Por exemplo, para determinar o valor de b quando $a = 32{,}4$ na tabela a seguir

a:	32	32,4	33
b:	12,85	x	17,96

podemos estabelecer a proporção

$$\frac{32{,}4 - 32}{33 - 32} = \frac{x - 12{,}85}{17{,}96 - 12{,}85}$$

que resulta em $x = 14{,}89$.
interseção com y O valor de y em que uma linha cruza o eixo y.
interseção Para uma reta cuja equação é $y = mx + b$, o valor de b é a interseção. É o valor de y quando $x = 0$.
intervalo de confiança Faixa de valores dentro da qual há uma probabilidade especificada de que irá ocorrer o valor verdadeiro.
iodimetria O uso de tri-iodeto (ou iodo) como titulante.
iodometria Uma técnica na qual um oxidante é tratado com I^- para produzir I_3^-, que é então titulado (geralmente com tiossulfato).
íon amônio *O* íon amônio é o íon NH_4^+. *Um* íon amônio é qualquer íon do tipo RNH_3^+, $R_2NH_2^+$, R_3NH^+ ou R_4N^+, onde R é um substituinte orgânico.
íon complexo Nome histórico para qualquer íon contendo dois ou mais íons ou moléculas que são, cada um, estáveis por si mesmos: p. ex., $CuCl_3^-$ contém $Cu^+ + 3Cl^-$.

íon hidrônio, H_3O^+ O que realmente queremos dizer quando escrevemos $H^+(aq)$.
íon molecular Na espectrometria de massa, um íon que não ganhou ou perdeu átomos durante a ionização.
íon precursor Na espectrometria de massa *tandem* (monitoramento seletivo de reação), é o íon selecionado pelo primeiro separador de massa para fragmentação na célula de colisão.
íon produto Na espectrometria de massa *tandem* (monitoramento seletivo de reação), é o fragmento iônico proveniente da célula de colisão selecionado pelo separador de massa final para passar através do detector.
ionização por impacto de elétrons Interação das moléculas do analito (M) com elétrons de alta energia na fonte de íons de um espectrômetro de massa, produzindo o radical catiônico M^+ e fragmentos derivados de M^+.
ionização química Método de produção de íons para um espectrômetro de massa sem uma grande fragmentação da molécula do analito, M. Um reagente gasoso como o CH_4 é bombardeado com elétrons para produzir CH_5^+ que transfere o H^+ para M, dando MH^+.
ionização química à pressão atmosférica Método para interfaciar a cromatografia líquida e a espectrometria de massa. O líquido é nebulizado em um fino aerossol por um fluxo coaxial de gás e aplicação de calor. Os elétrons provenientes de uma descarga elétrica (efeito corona) de alta tensão criam cátions e ânions a partir do analito que está saindo da coluna cromatográfica. A espécie mais comum observada com essa interface é MH^+, o analito protonado, com pouca fragmentação.
ionóforo Uma molécula com um exterior hidrofóbico e um interior polar, que pode envolver um íon e transportá-lo através de uma fase hidrofóbica (como uma membrana celular).
irradiância Potência por unidade de área de um feixe de radiação eletromagnética (W/m^2). Também chamada *potência radiante* ou *intensidade*.
isômeros ópticos Moléculas que são a imagem especular uma da outra e que não podem ser superpostas entre si.
joule, J Unidade de energia do SI. Um joule é consumido quando uma força de 1 N atua sobre uma distância de 1 m. Essa energia é equivalente à energia necessária para erguer 102 g (cerca de $\frac{1}{4}$ de libra) por 1 m ao nível do mar.
kelvin, K Unidade absoluta de temperatura definida de modo que a temperatura da água no seu ponto triplo (onde estão em equilíbrio água, gelo e vapor dágua) é 273,16 K e o zero absoluto de temperatura é 0 K.
lama Uma suspensão de um sólido em um solvente.
lâmpada de catodo oco Lâmpada que emite linhas atômicas estreitas, características do elemento do qual é feito o catodo.
lavagem ácida Procedimento no qual a vidraria é imersa em HCl 3-6 M por > 1 h (seguida por uma boa lavagem com água destilada e imersão em água destilada) para remover traços de cátions adsorvidos na superfície do vidro através da sua troca pelo H^+.
lei da ação das massas Estabelece que para uma reação química $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ a condição de equilíbrio é $K = \mathcal{A}_C^c \mathcal{A}_D^d / \mathcal{A}_A^a \mathcal{A}_B^b$, onde $\mathcal{A}_i$ é a atividade da i-ésima espécie. A lei geralmente é usada na forma aproximada, em que as atividades são substituídas pelas concentrações.
lei de Beer Relaciona a absorbância (A) de uma amostra com sua concentração (c), o caminho óptico (b) e a absortividade molar (ε): $A = \varepsilon bc$.
lei de Henry A pressão parcial de um gás em equilíbrio com o gás dissolvido em uma solução é proporcional à concentração do gás dissolvido: $P = k$[gás dissolvido]. A constante k é chamada de *constante da lei de Henry*. Ela é uma função do gás, do líquido e da temperatura.
ligação cruzada Ligações covalentes entre as diferentes cadeias de um polímero.
ligante Átomo ou um grupo ligado a um átomo central em uma molécula. O termo é frequentemente usado para qualquer grupo ligado a qualquer coisa de interesse.
ligante hexadentado Tipo de ligante que se liga ao átomo do metal através de seis átomos ligantes.
ligante monodentado Tipo de ligante que se liga ao íon metálico por um único átomo.
ligante multidentado Tipo de ligante que se liga a um íon metálico através de mais de um átomo.
ligante quelante Ligante que se liga ao metal por mais de um átomo.
limite a ser registrado A concentração abaixo da qual os regulamentos estabelecem que um analito seja registrado como "não detectado". O limite a ser registrado é normalmente estabelecido como de 5 a 10 vezes maior do que o limite de detecção.
limite de detecção A menor quantidade de analito que é "significativamente diferente" do branco. O limite de detecção é frequentemente considerado como o sinal médio para os brancos mais 3 vezes o desvio-padrão de uma amostra de baixa concentração. Também é chamado de *limite inferior de detecção*.
limite de detecção inferior Veja **limite de detecção**.
limite inferior de quantificação Quantidade mínima de analito que pode ser medida com razoável exatidão. Geralmente considerado como igual a 10 vezes o desvio-padrão de uma amostra de baixa concentração.
limpeza da amostra Remoção de partes da amostra que não contêm o analito e que podem interferir na análise.
linearidade Uma medida de quão bem os dados em um gráfico seguem uma linha reta.
líquido sobrenadante Líquido que permanece acima do sólido após uma precipitação. Também chamado de *sobrenadante*.
líquidos imiscíveis Dois líquidos que não formam uma única fase quando são misturados.
líquidos miscíveis Dois líquidos que formam uma única fase quando misturados em qualquer proporção.
litro, L Unidade comum de volume exatamente igual a 1000 cm^3.
logaritmo O logaritmo de n na base 10 é a se $10^a = n$ (que significa log $n = a$). O logaritmo natural de n é a se $e^a = n$ (que significa ln $n = a$). O número e (= 2,718 28...) é a base do logaritmo natural.
logaritmo natural O logaritmo natural (ln) de a é b se $e^b = a$. Veja também **logaritmo**.
lote Material completo a ser analisado. Exemplos: uma garrafa de reagente, um lago ou um carregamento de pedras.
luminescência Qualquer emissão de luz por uma molécula.
luz colimada Luz na qual todos os raios se propagam em caminhos paralelos.
luz monocromática Luz de um único comprimento de onda (cor).
luz policromática Luz de vários comprimentos de onda.
mantissa A parte de um logaritmo à direita da vírgula decimal.
mascaramento Processo de adição de uma substância química (um *agente de mascaramento*) a uma amostra para evitar que um ou mais componentes interfiram em uma análise química.
massa atômica Número de gramas de um elemento contendo o número de Avogadro de átomos.
massa constante Na análise gravimétrica, o produto é aquecido e resfriado à temperatura ambiente em um dessecador até que pesagens sucessivas mostrem um valor "constante". Não há uma definição-padrão para a "massa constante", mas para trabalhos simples ela é geralmente considerada como ±0,3 mg. A constância é limitada geralmente pela recuperação irreprodutível da umidade durante o resfriamento e a pesagem.
massa equivalente Massa de substância contendo um equivalente.
massa específica Massa por unidade de volume.
massa fórmula, MF A massa contendo um mol da fórmula química indicada de uma substância. Por exemplo, a massa fórmula do

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ é a soma das massas de cobre, sulfato e cinco moléculas de água.

massa molecular O número de gramas de uma substância que contém o número de Avogadro de moléculas.

massa nominal Um número *inteiro* que é a massa da espécie com o isótopo mais abundante de cada um dos átomos constituintes.

Materiais de Referência-Padrão Amostras certificadas vendidas pelo U.S. National Institute of Standards and Technology (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos Estados Unidos) contendo concentrações ou quantidades conhecidas de determinados analitos. Usadas para padronizar procedimentos de teste em diferentes laboratórios.

material heterogêneo aleatório Um material em que as diferenças na composição ocorrem aleatoriamente e em pequena escala. Quando coletamos uma porção do material para análise obtemos um pouco de cada das diferentes composições.

material heterogêneo segregado Um material em que as diferenças de composição ocorrem em grande escala. Regiões diferentes têm obviamente composições diferentes.

matriz O meio contendo o analito. Para várias análises, é importante que os padrões sejam preparados na mesma matriz que a amostra desconhecida.

média A soma de vários valores dividida pelo número de valores. Também chamada de *média aritmética*; a média de um conjunto de todos os resultados.

média do sinal Aumento de um sinal pela média de varreduras sucessivas. O sinal aumenta em proporção ao número de varreduras acumuladas. O ruído aumenta em proporção à raiz quadrada do número de varreduras. Portanto, a razão sinal/ruído aumenta em proporção à raiz quadrada do número de varreduras feitas.

mediador Na eletrólise, uma molécula que carrega elétrons entre o eletrodo e o analito. Usado quando o analito não pode reagir diretamente no eletrodo ou quando a concentração de analito é tão baixa que outros reagentes reagem em vez dele. O mediador é reciclado indefinidamente por oxidação ou redução no contraeletrodo.

mediana Para um grupo de dados, é o valor acima e abaixo do qual existem números iguais de dados.

meia-célula Veja **meia-pilha**.

meia-pilha (meia-célula) Parte de uma pilha (célula) eletroquímica em que ocorre metade de uma reação eletroquímica (ou uma reação de redução ou uma reação de oxidação).

meia-reação Qualquer reação redox pode ser conceitualmente dividida em duas meias-reações, uma envolvendo somente a oxidação e outra envolvendo somente a redução.

membrana semipermeável Uma fina camada de material que permite que algumas substâncias, mas outras não, passem através do material. Uma membrana de diálise permite a passagem de moléculas pequenas, mas não de moléculas grandes.

menisco A superfície curva de um líquido.

metas Na certificação de qualidade, metas são as orientações escritas de como os resultados serão usados. Metas são necessárias antes que as especificações possam ser escritas para o método.

método dos mínimos quadrados Processo de ajuste de uma função matemática a um conjunto de pontos medidos. O ajuste é feito minimizando a soma dos quadrados das distâncias dos pontos até a curva.

metro, m Unidade de comprimento no SI, definido como a distância que a luz viaja no vácuo durante $\frac{1}{299.792.458}$ de um segundo.

micela Um agregado de moléculas com cabeças iônicas e longas caudas apolares. O interior da micela parece um solvente formado por hidrocarbonetos, enquanto o exterior interage fortemente com a solução aquosa.

microextração em fase sólida Extração de compostos a partir de líquidos ou gases para dentro de um filamento revestido colocado em uma agulha de seringa. Após a extração, o filamento é retirado de dentro da agulha e a agulha é injetada através do septo de um cromatógrafo. O filamento é esticado dentro da porta de injeção e os solutos adsorvidos são dessorvidos por aquecimento (para a cromatografia a gás) ou pelo solvente (para a cromatografia líquida).

migração Movimento de íons induzido eletrostaticamente em uma solução sob a influência de um campo elétrico.

mobilidade Velocidade terminal que um íon alcança em um campo de 1 V/m. Velocidade = mobilidade × campo.

modificador de matriz Substância adicionada à amostra, na espectroscopia atômica, para fazer a matriz mais volátil ou o analito menos volátil, de modo que a matriz evapore antes do analito.

mol Unidade para a quantidade de substância no SI que contém tantas moléculas quanto átomos em 12 g de ^{12}C. Há aproximadamente $6{,}022 \times 10^{23}$ moléculas por mol.

molalidade Uma medida da concentração igual ao número de mols de soluto por quilograma de solvente.

molaridade, M Uma medida da concentração igual ao número de mols de soluto por litro de solução.

molécula anfiprótica Aquela que reage tanto com um doador quanto com aceptor de prótons. As espécies intermediárias de ácidos polipróticos são anfipróticas.

molécula protonada Na espectrometria de massa, é o íon MH^+ que resulta da adição do H^+ ao analito.

molécula quiral Aquela que não é superposta com a sua imagem especular em qualquer conformação acessível. Também chamada de *molécula oticamente ativa*, uma molécula quiral gira o plano de polarização da luz.

monitoramento seletivo de íon Uso de um espectrômetro de massa para monitorar espécies com apenas uma ou umas poucas razões massa/carga (m/z).

monitoramento seletivo de reação Uma técnica em que um íon (o íon precursor) selecionado por separador de massa passa através de uma célula de colisão em que ele se rompe em diversos fragmentos iônicos (íons produto). Um segundo separador de massa seleciona um (ou uns poucos) desses íons para detecção. O monitoramento seletivo de reação melhora a razão sinal cromatográfico/ruído, pois ele é insensível a quase todas as outras coisas além do analito desejado. Também chamado de *espectrometria de massa/espectrometria de massa* (*ms/ms*) ou *espectrometria de massa tandem*.

monocromador Um dispositivo (geralmente um prisma, uma rede ou um filtro) que dispersa a luz nos comprimentos de onda que a formam e seleciona uma banda estreita de comprimentos de onda para passar através da fenda de saída.

multiplicador de elétrons Detector de íons que trabalha como um tubo fotomultiplicador. Os cátions, quando atingem um catodo, liberam elétrons. Uma série de *dinodos* multiplica o número de elétrons por $\sim 10^5$ antes que eles alcancem o anodo.

nebulização Processo de dispersão da amostra líquida em uma névoa de gotículas finas.

nebulizador Na espectroscopia atômica, este dispositivo dispersa a amostra líquida em uma névoa de gotas finas.

neutralização O processo em que um equivalente estequiométrico de ácido é adicionado à base (ou vice-versa).

newton, N Unidade de força no SI. Um newton acelera uma massa de 1 kg por 1 m/s^2.

normalidade É igual a n vezes a molaridade de um reagente redox, onde n é o número de elétrons doados ou recebidos pela espécie em uma determinada reação química. Para ácidos e bases ela também é n vezes a molaridade, mas n é o número de prótons doados ou recebidos pela espécie.

nucleação O processo pelo qual as moléculas em solução se agregam aleatoriamente para formar agregados pequenos que podem crescer transformando-se em grandes cristais.

número de Avogadro O número de átomos em exatamente 0,012 kg de ^{12}C, aproximadamente $6{,}022 \times 10^{23}$.
número de onda, $\tilde{\nu}$ O inverso do comprimento de onda, $1/\lambda$.
número de oxidação O mesmo que *estado de oxidação*.
oclusão Uma impureza que é capturada (algumas vezes com o solvente) numa cavidade dentro de um cristal que cresce.
onda polarográfica Aumento da forma em S na corrente durante uma reação redox na polarografia.
orbital molecular Descreve a distribuição de um elétron dentro da molécula.
ordem de grandeza Uma potência de 10.
ordenada Eixo vertical (y) de um gráfico.
oxidação Perda de elétrons ou um aumento no estado de oxidação.
oxidante Veja **agente oxidante**.
padrão interno Uma quantidade conhecida de um composto é adicionada a uma solução contendo uma quantidade desconhecida de analito. A concentração do analito é medida em relação ao padrão interno.
padrão primário Um reagente que é suficientemente puro e estável para ser usado diretamente após a pesagem. A massa inteira é considerada um reagente puro.
padronização O processo pelo qual a concentração de um reagente é determinada pela reação com uma quantidade conhecida de um segundo reagente.
papel de filtro sem cinzas Papel especialmente tratado que deixa um resíduo desprezível após a queima. É usado para análise gravimétrica.
papel de pesagem Papel usado como uma base sobre o qual se coloca um reagente sólido numa balança. O papel de pesagem tem uma superfície bem lisa, de onde os sólidos são facilmente transferidos para um frasco.
par conjugado ácido-base Um ácido e uma base que diferem somente pelo ganho ou pela perda de um único próton.
par iônico Um cátion e um ânion intimamente associados, mantidos juntos pela atração eletrostática. Em solventes menos polares que a água os íons geralmente são encontrados como pares iônicos.
par redox Um par de reagentes relacionados pela transferência de elétrons; p. ex., $Fe^{3+}|Fe^{2+}$ ou $MnO_4^-|Mn^{2+}$.
parte difusa da dupla camada Região da solução próxima à superfície carregada em que existe excesso de contraíons atraídos pela carga. A espessura dessa camada é de 0,3 a 10 nm.
partes por bilhão, ppb Uma expressão de concentração representando nanogramas (10^{-9} g) de soluto por grama de solução.
partes por milhão, ppm Uma expressão de concentração representando microgramas (10^{-6} g) de soluto por grama de solução.
partículas microporosas Fase estacionária cromatográfica consistindo em partículas porosas de 1,5-10 μm de diâmetro, com alta eficiência e alta afinidade pelo soluto.
pascal, Pa Unidade de pressão no SI, igual a 1 N/m. Existem 10^5 Pa em 1 bar e 101 325 Pa em 1 atm.
peneiração Na eletroforese, separação de macromoléculas por migração através de um gel polimérico. As moléculas menores se movem mais rapidamente, e as maiores, mais lentamente.
peptização Ocorre quando a lavagem de alguns precipitados iônicos com água destilada produz íons que neutralizam as cargas das partículas individuais que estão sendo lavadas. As partículas então se repelem entre si e desintegram, passando através do filtro com o líquido de lavagem.
pH Definido como $pH = -\log \mathcal{A}_{H^+}$, onde $\mathcal{A}_{H^+}$ é a atividade do H^+. Em aplicações mais aproximadas, o pH é dado como $-\log[H^+]$.
pico-base O pico mais intenso em um espectro de massa.
pilha galvânica Aquela que produz eletricidade por meio de uma reação química espontânea. Também chamada de *pilha voltaica*.
pipeta Tubo de vidro calibrado para transferir um volume fixo ou variável de líquido.
pirólise Decomposição térmica de uma substância.
p*K* O logaritmo negativo (base 10) de uma constante de equilíbrio: $pK = -\log K$.
plasma Um gás que está suficientemente quente para conter íons e elétrons livres, assim como moléculas neutras.
plasma acoplado indutivamente Plasma em alta temperatura que surge de um campo de alta frequência oscilante. É usado para atomizar uma amostra para a espectroscopia de emissão atômica.
plataforma de Lívov Plataforma na qual a amostra é colocada em um forno tubular de grafite para a espectroscopia atômica, a fim de evitar a evaporação da amostra antes de as paredes alcançarem uma temperatura constante.
polarografia Um experimento de voltametria usando um eletrodo de mercúrio gotejante.
polarógrafo Instrumento usado para obter e registrar um polarograma.
polarograma Uma gráfico mostrando a relação entre a corrente e o potencial durante um experimento de polarografia.
policial de borracha Um bastão de vidro com uma peça de borracha na ponta. A borracha é usada para raspar as partículas sólidas das superfícies de vidro na análise gravimétrica.
policromador Um dispositivo que decompõe a luz em seus comprimentos de onda e dirige cada pequena banda de comprimentos de onda para uma região diferente, onde ela é detectada por um arranjo de fotodiodos.
polímero com impressão molecular Um polímero sintetizado na presença de uma molécula-modelo. Depois que o modelo é removido o polímero tem um vazio com a forma certa para aprisionar o modelo, e os grupos funcionais são corretamente posicionados para se ligarem aos grupos funcionais do modelo.
ponte salina Um meio iônico condutor em contato com duas soluções eletrolíticas. Ela permite que íons se desloquem sem permitir a difusão imediata de uma solução eletrolítica para dentro da outra.
ponto de equivalência O ponto em uma titulação em que a quantidade de titulante é exatamente o suficiente para a reação estequiométrica com o analito.
ponto de inflexão Um ponto em que a derivada do coeficiente angular é 0: $d^2y/dx^2 = 0$. Isto é, o coeficiente angular alcança um valor máximo ou mínimo.
ponto final O ponto em uma titulação em que há uma mudança súbita em uma propriedade física, como a cor do indicador, o pH, a condutividade ou a absorbância. Usado como uma medida do ponto de equivalência.
ponto isosbéstico Um comprimento de onda no qual os espectros de absorbância de duas espécies se cruzam. O aparecimento de pontos isosbésticos numa solução em que está ocorrendo uma reação química é uma evidência de que existem presentes somente dois componentes, com uma concentração total constante.
porção de teste ou **alíquota** Parte da amostra de laboratório usada para uma análise. Também chamada de *alíquota*.
porcentagem em massa, % p/p Definida como (massa de soluto/massa de solução) × 100.
porcentagem massa/volume Definida como (massa de soluto/volume de solução) × 100.
pós-precipitação Adsorção de impurezas solúveis na superfície de um precipitado após a precipitação ter acabado.
potência A quantidade de energia por unidade de tempo (J/s = watts, W) que está sendo consumida.
potência radiante Potência por unidade de área (W/m^2) de um feixe de radiação eletromagnética. Também chamado de *irradiância* ou *intensidade*.
potencial Veja **potencial elétrico**.
potencial assimétrico Quando a atividade do analito é a mesma no interior e no exterior de um eletrodo íon-seletivo não deve existir ne-

nhuma diferença de potencial através da membrana. Na realidade, as duas superfícies nunca são idênticas, e geralmente é observada alguma diferença de potencial (chamada de potencial de assimetria).

potencial de junção Potencial elétrico que existe na junção entre duas soluções eletrolíticas diferentes ou duas substâncias diferentes. Ele surge nas soluções devido ao fato de íons diferentes se difundirem com velocidades diferentes.

potencial de meia-onda Potencial no ponto médio do aumento na corrente de uma onda polarográfica.

potencial de redução-padrão, E^o O potencial que seria medido quando uma pilha hipotética contendo a meia-reação desejada (com todas as espécies presentes em atividade unitária) estivesse conectada a um eletrodo-padrão de hidrogênio funcionando como anodo.

potencial elétrico O potencial elétrico (em volts) em um ponto é a energia (em joules) necessária para trazer um coulomb de carga positiva do infinito até aquele ponto. A diferença de potencial entre os dois pontos é a energia necessária para transportar um coulomb de carga positiva do ponto negativo para o ponto positivo.

potencial formal Potencial de uma meia-reação (em relação ao eletrodo-padrão de hidrogênio) quando as concentrações formais dos reagentes e dos produtos são unitárias. Qualquer outra condição (como pH, força iônica e concentrações dos ligantes) tem que ser também especificada.

potenciometria Um método analítico em que se mede uma diferença de potencial elétrico (uma voltagem) de uma pilha.

potenciômetro Um dispositivo que mede o potencial elétrico. Um potenciômetro mede a mesma quantidade medida por um voltímetro, mas o potenciômetro é projetado para puxar muito menos corrente do circuito que está sendo medido.

potenciostato Dispositivo eletrônico que mantém uma diferença de potencial elétrico constante entre um par de eletrodos.

ppb, partes por bilhão Uma expressão de concentração que se refere a nanogramas (10^{-9} g) de soluto por grama de solução.

ppm, partes por milhão Uma expressão de concentração que se refere a microgramas (10^{-6} g) de soluto por grama de solução.

prato teórico Uma construção imaginária em cromatografia representando um segmento de uma coluna no qual ocorre um equilíbrio do soluto entre as fases estacionária e móvel. O número de pratos teóricos numa coluna com bandas gaussianas é definido como $N = t_r^2/\sigma^2$, onde t_r é o tempo de retenção de um pico e σ é o desvio-padrão da banda.

pré-coluna Na CLAE, uma pequena coluna empacotada com o mesmo material que a coluna principal, colocada entre o injetor e a coluna principal. A pré-coluna remove as impurezas que podiam se ligar irreversivelmente e degradar a coluna principal. Também chamada de *coluna de proteção*. Na cromatografia a gás, a pré-coluna é um tubo vazio comprido com paredes desativadas quimicamente para minimizar a retenção. A pré-coluna coleta componentes não voláteis da amostra que permaneceriam nela e degradariam a coluna analítica.

pré-concentração O processo de concentração de componentes presentes em nível de traço em uma mistura antes de sua análise.

pré-oxidação Em algumas titulações redox, o ajuste do estado de oxidação do analito para um valor maior, de forma que ele possa ser titulado com um agente redutor.

pré-redução O processo de redução de um analito para um estado de oxidação menor a fim de executar uma titulação com um agente oxidante.

precipitação Ocorre quando uma substância sai da solução rapidamente (para formar microcristais ou um sólido amorfo).

precipitação homogênea Uma técnica na qual um agente precipitante é gerado lentamente por uma reação em solução homogênea, provocando uma cristalização lenta em vez de uma precipitação rápida do produto.

precipitante Uma substância que precipita uma espécie a partir da solução.

precisão Uma medida da reprodutibilidade de uma medida experimental.

preparação da amostra Transformação da amostra para um estado que seja apropriado para a análise. Este processo pode incluir a concentração de um analito diluído e a remoção ou o mascaramento de espécies interferentes.

pressão Força por unidade de área, normalmente expressa em pascals (N/m^2) ou bars.

primeira derivada O coeficiente angular de uma curva ($\Delta y/\Delta x$) medido em cada ponto ao longo de uma curva. A primeira derivada alcança um valor máximo no ponto mais inclinado na curva.

princípio de Le Châtelier Se um sistema em equilíbrio é perturbado, a direção em que ele segue de volta ao equilíbrio é tal que a perturbação é parcialmente compensada.

prisma Um sólido triangular, transparente. Cada comprimento de onda da luz que passa pelo prisma é inclinado (refratado) em um ângulo diferente.

processo espontâneo Processo que é energeticamente favorável. Ocorrerá de modo eventual, mas a termodinâmica não faz nenhuma previsão de quanto tempo levará para ocorrer.

produto A espécie criada em uma reação química. Os produtos aparecem no lado direito da equação química.

produto de solubilidade, K_{ps} Constante de equilíbrio para a dissolução de um sal sólido que libera seus íons em solução. Para a reação $M_mN_n(s) \rightleftharpoons mM^{n+} + nN^{m-}$, onde $K_{ps} = [M^{n+}]^m[N^{m-}]^n$.

programação de temperatura Aumento da temperatura de uma coluna de cromatografia a gás durante uma separação para diminuir o tempo de retenção dos últimos componentes a serem eluídos.

protocolo Na certificação de qualidade, é a orientação escrita estabelecendo o que deve ser documentado e como a documentação deve ser feita.

próton O íon H^+.

purga Consiste em forçar um fluido (geralmente um gás) a fluir através de uma substância ou uma câmara, normalmente para extrair alguma coisa da substância que está sendo purgada ou para substituir o fluido na câmara com o fluido de purga.

purga e coleta Método para a remoção de analitos voláteis a partir de líquidos e sólidos, concentrando os analitos e introduzindo-os em um cromatógrafo a gás. O gás de arraste borbulhado através de um líquido ou sólido extrai os analitos voláteis, que são então retidos em um tubo contendo adsorvente. Após a coleta do analito, o tubo adsorvente é aquecido e purgado para dessorver os analitos, que são retidos por uma armadilha fria no início da coluna cromatográfica.

queimador de pré-mistura Na espectroscopia atômica, aquele em que a amostra é nebulizada e misturada simultaneamente com o combustível e o oxidante antes de ser colocada na chama.

quilograma, kg Unidade de massa no SI. É igual à massa de um determinado cilindro de Pt-Ir mantido no Escritório Internacional de Pesos e Medidas, Sèvres, França.

quimiluminescência Emissão de luz por um produto de uma reação química no estado excitado.

quociente de reação, Q Expressão que tem a mesma forma da constante de equilíbrio para uma reação. Entretanto, o quociente de reação é avaliado para um determinado grupo de atividades (concentrações), que geralmente não são os valores de equilíbrio. No equilíbrio, $Q = K$.

raio hidratado O tamanho efetivo de um íon, ou de uma molécula, mais as moléculas de água associadas ao íon, ou à molécula, em solução.

raio iônico Tamanho efetivo de um íon em um cristal.

reação redox Uma reação química envolvendo a transferência de elétrons de um elemento para outro.

reagente A espécie que é consumida em uma reação química. Aparece no lado esquerdo da equação química.

reagente branco Uma solução preparada a partir de todos os reagentes, mas sem o analito. O branco mede a resposta do método analítico para as impurezas nos reagentes ou quaisquer outros efeitos causados por qualquer componente além do analito. Um reagente branco é semelhante ao branco para método, mas ele não foi sujeito a todos os procedimentos de preparação da amostra.
reagente de grau analítico Substâncias químicas de alta pureza, geralmente adequadas para o uso na análise quantitativa, e que têm o grau de pureza exigido por organizações como a Sociedade Americana de Química (American Chemical Society).
receptor de prótons Uma base de Brønsted-Lowry: uma molécula que se combina com o H^+.
recuperação da adição proposital A fração de uma contaminação proposital encontrada por análise química da amostra contaminada propositalmente.
rede de difração É uma superfície de reflexão ou de transmissão onde existem gravadas linhas com espaçamento muito pequeno entre elas. É usada para dispersar a luz nos comprimentos de onda que a constituem.
redução Ganho de elétrons ou diminuição do estado de oxidação.
redutor Veja **agente de redução**.
reflexão especular Reflexão da luz em um ângulo igual ao ângulo de incidência.
refração Mudança na direção da luz quando ela passa entre meios com índices de refração diferentes.
regra do nitrogênio Um composto com um número ímpar de átomos de nitrogênio, além de átomos de C, H, halogênios, O, S, Si e P, tem uma massa molecular ímpar. Um composto com um número par de átomos de nitrogênio (0, 2, 4 etc.) tem uma massa molecular par.
reprecipitação Algumas vezes um precipitado gravimétrico pode ser purificado somente por meio de sua redissolução e reprecipitação. As impurezas estão presentes em concentrações menores durante a segunda precipitação, e a probabilidade de elas coprecipitarem é menor.
resina Um trocador de íons, como o poliestireno, que existe como partículas duras e pequenas.
resolução O quanto duas bandas em um espectro ou um cromatograma podem estar próximas uma da outra e ainda serem vistas como dois picos. Na cromatografia ela é definida como a diferença nos tempos de retenção dos picos adjacentes dividida por suas larguras.
resposta linear O caso em que o sinal analítico é diretamente proporcional à concentração do analito.
resultados O que se registra por último após aplicar a estatística aos dados tratados.
robustez A capacidade de um método analítico de não ser afetado por mudanças pequenas e deliberadas nos parâmetros de operação.
ruído Sinais se originando de fontes diferentes daquela que está sendo medida.
sal Um sólido iônico.
segunda derivada O coeficiente angular do coeficiente angular Δ(coeficiente angular)/Δx, de uma curva, medido em cada ponto ao longo da curva. Quando o coeficiente angular alcança um máximo ou um mínimo a segunda derivada é 0.
segundo, s Unidade de tempo no SI, igual à duração de 9 192 631 770 períodos de radiação correspondendo à transição entre dois níveis hiperfinos do estado fundamental do ^{133}Cs.
seletividade Capacidade de um método analítico para distinguir o analito de outras espécies presentes na amostra. Também chamada de *especificidade*.
sensibilidade A resposta de um instrumento ou método a uma dada quantidade de analito.
septo Um disco, geralmente de borracha de silicone, que reveste a porta de injeção de um cromatógrafo a gás. A amostra é injetada pela seringa através do septo.
série eluotrópica Classifica os solventes de acordo com as suas capacidades em deslocar solutos da fase estacionária na cromatografia de adsorção.
seringa Um dispositivo que possui um cano calibrado dentro do qual um líquido é sugado por um êmbolo. O líquido é expelido através de uma agulha ao se apertar o êmbolo.
SI (unidades) O sistema internacional de unidades é baseado no metro, quilograma, segundo, ampère, kelvin, candela, mol, radiano e esterorradiano.
silanização Tratamento de um suporte cromatográfico sólido ou uma coluna de vidro com compostos de silício hidrofóbicos que se ligam aos grupos Si—OH, mais reativos. Eles reduzem irreversivelmente a adsorção e a cauda de solutos polares.
solução ácida Aquela em que a atividade do H^+ é maior do que a atividade do OH^-.
solução básica Aquela em que a atividade do OH^- é maior do que a atividade do H^+.
solução-padrão Uma solução cuja composição é conhecida em virtude da forma como ela foi feita a partir de um reagente de pureza conhecida ou devido à sua reação com uma quantidade conhecida de um reagente-padrão.
solução saturada Uma solução que contém a quantidade máxima de um composto que pode ser dissolvido em equilíbrio.
solução supersaturada Solução que contém mais soluto dissolvido do que poderia estar presente no equilíbrio.
soluto Componente minoritário de uma solução.
solvatação A interação das moléculas do solvente com o soluto. As próprias moléculas do solvente se orientam em torno do soluto para minimizar a energia através de forças de van der Waals e dipolares.
solvente Componente majoritário de uma solução.
solvente prótico Solvente com um átomo de hidrogênio ácido.
substância apolar Uma substância como, por exemplo, um hidrocarboneto, com pouca separação entre as cargas dentro da molécula e nenhuma carga iônica líquida. Substâncias apolares interagem com outras substâncias através de forças de van der Waals fracas, e geralmente são insolúveis em água.
substância hidrofílica Substância que é solúvel em água ou atrai água para sua superfície.
substância hidrofóbica Substância que é insolúvel em água ou repele a água de sua superfície.
substância higroscópica Aquela que apanha facilmente água da atmosfera.
substância polar Uma substância, tal como um álcool, que tem regiões positivas e negativas que atraem moléculas vizinhas por forças eletrostáticas. Substâncias polares tendem a ser solúveis em água e insolúveis em substâncias apolares, tais como hidrocarbonetos.
supressor (coluna de supressão) Coluna de troca iônica usada na cromatografia iônica para transformar o eluente iônico em uma forma não iônica.
supressor de ionização Elemento usado na espectroscopia atômica para diminuir a extensão da ionizacão do analito.
surfactante Uma molécula com uma cabeça polar ou iônica e uma longa cauda apolar. Os surfactantes podem se agregar em soluções aquosas para formar micelas. Os surfactantes têm o seu nome derivado do fato de se acumularem nas fronteiras entre as fases polar e apolar e modificarem a tensão superficial, que é a energia livre de formação da superfície. Os sabões são surfactantes.
tampão Mistura de um ácido e sua base conjugada. Uma solução tamponada é aquela que resiste à mudança no pH quando são adicionados ácidos ou bases.
tampão de corrida Veja **tampão secundário**.
tampão iônico metálico Consiste em um complexo metal-ligante mais excesso de ligante livre. Os dois servem para fixar a concentração do íon metálico livre através da reação $M + nL \rightleftharpoons ML_n$.

tara Massa de um frasco vazio usado para pesar uma substância. Várias balanças podem ser taradas. Dessa forma, com o frasco vazio ou o papel de pesagem no prato a balança pode ser ajustada para ler 0 grama.
tempo de retenção, t_r O tempo, medido a partir da injeção, necessário para um soluto ser eluído de uma coluna cromatográfica.
tempo de retenção ajustado, t_r' Na cromatografia, este parâmetro é dado por $t_r' = t_r - t_m$, onde t_r é o tempo de retenção de um soluto e t_m é o tempo necessário para a fase móvel percorrer todo o comprimento da coluna.
teste de Grubbs Teste estatístico usado para decidir se um dado que parece discrepante será descartado.
teste imunológico (imunoensaio) Medida analítica usando anticorpos.
teste *t* Teste estatístico usado para decidir se os resultados de dois experimentos estão dentro da incerteza experimental de um ao outro. A incerteza deve estar especificada dentro de uma certa probabilidade.
teste *t* de Student Uma ferramenta estatística usada para expressar os intervalos de confiança e comparar os resultados de diferentes experimentos.
titulação Um procedimento em que uma substância (titulante) é cuidadosamente adicionada a outra (analito) até completar a reação. A quantidade de titulante necessária para completar a reação nos indica a quantidade de analito presente.
titulação ácido-base Aquela em que a reação entre o analito e o titulante é uma reação ácido-base.
titulação argentométrica Utiliza o íon Ag^+.
titulação complexométrica Aquela na qual a reação entre o analito e o titulante envolve a formação de complexo.
titulação de deslocamento Metodologia de titulação com EDTA no qual o analito é tratado com excesso de $MgEDTA^{2-}$ para deslocar Mg^{2+}: $M^{n+} + MgEDTA^{2-} \rightleftharpoons MEDTA^{n-4} + Mg^{2+}$. O Mg^{2+} liberado é titulado com EDTA. Esse processo é útil se não houver um indicador disponível para a titulação direta do M^{n+}.
titulação de Fajans Uma titulação de precipitação em que o ponto final é assinalado pela adsorção de um indicador colorido sobre o precipitado.
titulação de massa É a titulação em que é medida a massa de titulante, em vez do volume.
titulação de retorno Aquela em que é adicionado um excesso de reagente-padrão para reagir com o analito. Então, o reagente em excesso é titulado com um segundo reagente ou com uma solução-padrão do analito.
titulação de Volhard Titulação de Ag^+ com SCN^- na presença de Fe^{3+}. A formação de um complexo vermelho de $Fe(SCN)^{2+}$ marca o ponto final.
titulação direta É aquela em que o analito é tratado com o titulante e o volume de titulante necessário para a reação completa é medido.
titulação do branco Aquela em que é titulada uma solução contendo todos os reagentes, exceto o analito. O volume necessário de titulante na titulação em branco deve ser subtraído do volume necessário para titular a amostra desconhecida.
titulação espectrofotométrica Titulação em que é usada a absorção de luz para monitorar o progresso de uma reação química.
titulação gravimétrica Uma titulação em que a massa de titulante é medida, em vez do volume. A concentração do titulante é convenientemente expressa em mol de reagente/kg de solução titulante. Titulações gravimétricas podem ser mais precisas e reprodutíveis do que titulações volumétricas.
titulação indireta Usada quando o analito não pode ser titulado diretamente. Por exemplo, o analito A pode ser precipitado com excesso do reagente R. O produto é filtrado, e o excesso de R é removido por lavagem. A seguir, AR é dissolvido em uma nova solução e R pode ser titulado.
titulação por precipitação Aquela em que o analito forma um precipitado com o titulante.
titulação redox Titulação em que a reação entre o analito e o titulante é uma reação de oxidação-redução.
titulante Substância adicionada ao analito em uma titulação.
título Uma medida de concentração, geralmente definida como quantos miligramas de reagente B reagirão com 1 mL do reagente A. Um mililitro de uma solução de $AgNO_3$ com um título de 1,28 mg de NaCl/mL será consumido por 1,28 mg de NaCl na reação $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$. A mesma solução de $AgNO_3$ possui um título de 0,993 mg de KH_2PO_4/mL, porque 1 mL de solução de $AgNO_3$ será consumido por 0,993 mg de KH_2PO_4 para precipitar Ag_3PO_4.
tolerância Incerteza estabelecida pelo fabricante para a precisão de um dispositivo como uma bureta ou um balão volumétrico. Um frasco de 100 mL com uma tolerância de ±0,08 mL pode conter de 99,92 mL a 100,08 mL e estar dentro da tolerância.
trabalho Energia necessária ou desprendida quando um objeto é deslocado de um ponto para outro.
transferência quantitativa A transferência do conteúdo inteiro de um vaso para outro. Este processo é geralmente acompanhado pela rinsagem do primeiro vaso várias vezes com líquido novo, vertendo-se cada rinsagem para dentro do segundo vaso.
transição eletrônica Aquela na qual um elétron é promovido de um nível de energia para outro.
transição rotacional Ocorre quando uma molécula muda sua energia rotacional.
transição vibracional Ocorre quando uma molécula muda sua energia vibracional.
transmitância, *T* Definida como $T = P/P_0$, onde P_0 é a energia radiante de luz que incide na amostra e P é a energia radiante de luz que emerge do outro lado da amostra.
tratamento sistemático do equilíbrio Um método que usa o balanço de carga, o(s) balanço(s) de massa e o equilíbrio para especificar completamente a composição do sistema.
trocador aniônico Um trocador iônico com grupos carregados positivamente ligados covalentemente ao suporte. Ele pode se ligar a ânions de uma forma reversível.
trocador catiônico Um trocador iônico com grupos carregados negativamente, ligados covalentemente ao suporte. Pode se ligar reversivelmente a cátions.
tubo fotomultiplicador Dispositivo em que o catodo emite elétrons quando atingido pela luz. Os elétrons atingem então uma série de dinodos (placas que são positivas em relação ao catodo), e a cada vez que um dinodo é atingido são liberados mais elétrons. Como resultado disso, mais de 10^6 elétrons podem alcançar o anodo para cada fóton que atinge o catodo.
validação Veja **método de validação**.
validação de método O processo provando que um método analítico é aceitável para os propósitos imaginados.
valor disperso Um dado que está longe dos outros pontos em um conjunto de dados.
variação de entalpia, ΔH O calor absorvido ou liberado quando ocorre uma reação a pressão constante.
variância, σ^2 É o quadrado do desvio-padrão.
vazão linear Na cromatografia é a distância por unidade de tempo percorrida pela fase móvel.
vazão volumar Em cromatografia, o volume da fase móvel por unidade de tempo eluído da coluna.
verificação de calibração Em uma série de medidas analíticas, uma verificação de calibração é uma análise de uma solução formulada pelo analista para conter uma concentração conhecida do analito. É a verificação do próprio analista de que os procedimentos e os instrumentos estão funcionando corretamente.

viscosidade Resistência ao fluxo em um fluido.
volátil Que evapora facilmente.
volt, V Unidade de diferença potencial elétrico. Se a diferença de potencial entre dois pontos for de um volt, é necessário um joule de energia para mover um coulomb de carga entre os dois pontos.
voltametria Um método analítico em que é observada a relação entre corrente e potencial durante uma reação eletroquímica.
voltametria de onda quadrada Uma forma de *voltametria* (medida da corrente contra o potencial em uma célula eletroquímica) em que a forma de onda do potencial consiste em uma onda quadrada superposta sobre uma rampa de potencial escalonada em degraus. A técnica é mais rápida e mais sensível do que a voltametria com outras formas de onda.
voltamograma Um gráfico de corrente contra potencial de eletrodo em uma célula eletroquímica.
volume de retenção, V_r Volume de solvente necessário para eluir um soluto de uma coluna cromatográfica.
volume morto, V_0 O volume da fase móvel fora das partículas de gel em uma coluna cromatográfica de exclusão molecular.
volume percentual Definido como (volume de soluto/volume de solução) $\times$ 100.
watt, W Unidade de potência no SI igual ao fluxo de energia de um joule por segundo. Quando uma corrente elétrica de um ampère flui por uma diferença de potencial de um volt a potência é de um watt.
zwitteríon Uma molécula com uma carga positiva localizada em uma posição e uma carga negativa localizada em outra posição.

Soluções das Questões "Pergunte a Você Mesmo"

Capítulo 0

0-A. **(a)** Um material heterogêneo tem composições diferentes em regiões diferentes. Um material homogêneo é o mesmo em qualquer lugar.

(b) A composição de um material aleatoriamente heterogêneo varia de um lugar para outro sem qualquer padrão ou previsibilidade em relação à variação. Um material heterogêneo segregado tem regiões relativamente maiores de composição distintamente diferentes.

(c) Uma amostra aleatória é selecionada tomando-se material ao acaso do lote. Isto é, os locais dos quais o material é selecionado não devem seguir qualquer padrão. Você poderia fazer isso dividindo o lote em muitas regiões imaginárias e designando um número a cada uma. Em seguida, use seu computador ou calculadora para gerar números aleatórios e tome uma amostra de cada região cujo número seja selecionado pelo computador. Uma amostra complexa é selecionada deliberadamente tomando-se parcelas predeterminadas do lote das regiões selecionadas. A amostragem aleatória é apropriada para um lote aleatoriamente heterogêneo. A amostragem complexa é apropriada quando o lote é segregado em regiões de composição diferente.

Capítulo 1

1-A. **(a)** Veja Tabela 1-3

(b) $10^{-19}\ \text{g} \times \left(\dfrac{1\ \text{zg}}{10^{-21}\ \text{g}}\right) = 100\ \text{zg (ou 0,1 ag)}$

$10^{7}\ \text{g} \times \left(\dfrac{1\ \text{Mg}}{10^{6}\ \text{g}}\right) = 10\ \text{Mg}$

$10^{4}\ \text{W} \times \left(\dfrac{1\ \text{kW}}{10^{3}\ \text{W}}\right) = 10\ \text{kW}$

1-B. **(a)** Trabalhando no escritório: $2{,}2 \times 10^{6}\ \dfrac{\text{cal}}{\text{dia}} \times 4{,}184\ \dfrac{\text{J}}{\text{cal}} = 9{,}2 \times 10^{6}\ \text{J/dia}$

Escalando uma montanha: $3{,}4 \times 10^{6}\ \dfrac{\text{cal}}{\text{dia}} \times 4{,}184\ \dfrac{\text{J}}{\text{cal}} = 14{,}2 \times 10^{6}\ \text{J/dia}$

(b) $60\ \dfrac{\text{s}}{\text{min}} \times 60\ \dfrac{\text{min}}{\text{h}} \times 24\ \dfrac{\text{h}}{\text{dia}} = 8{,}64 \times 10^{4}\ \text{s/dia}$

(c) $\dfrac{9{,}2 \times 10^{6}\ \frac{\text{J}}{\text{dia}}}{8{,}64 \times 10^{4}\ \frac{\text{s}}{\text{dia}}} = 1{,}1 \times 10^{2}\ \text{W};$

$\dfrac{14{,}2 \times 10^{6}\ \text{J/dia}}{8{,}64 \times 10^{4}\ \text{s/dia}} = 1{,}6 \times 10^{2}\ \text{W}$

(d) A mulher trabalhando no escritório consome mais potência do que a lâmpada.

1-C. **(a)** $\left(1{,}67\ \dfrac{\text{g de solução}}{\text{mL}}\right)\left(1\,000\ \dfrac{\text{mL}}{\text{L}}\right) = 1\,670\ \dfrac{\text{g de solução}}{\text{L}}$

(b) $\left(0{,}705\ \dfrac{\text{g } HClO_4}{\text{g de solução}}\right)\left(1\,670\ \dfrac{\text{g de solução}}{\text{L}}\right) = 1{,}18 \times 10^{3}\ \dfrac{\text{g de } HClO_4}{\text{L}}$

(c) $\left(1{,}18 \times 10^{3}\ \dfrac{\text{g}}{\text{L}}\right) \Big/ \left(100{,}458\ \dfrac{\text{g}}{\text{mol}}\right) = 11{,}7\ \dfrac{\text{mol}}{\text{L}}$

1-D. **(a)** $\left(1{,}50\ \dfrac{\text{g de solução}}{\text{mL de solução}}\right)\left(1\,000\ \dfrac{\text{mL de solução}}{\text{L de solução}}\right) = 1{,}50 \times 10^{3}\ \dfrac{\text{g de solução}}{\text{L de solução}}$

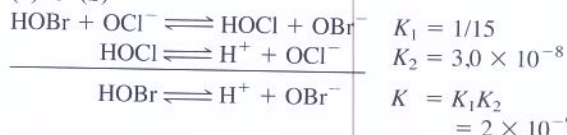
(b) $\left(0{,}480\ \dfrac{\text{g de HBr}}{\text{g de solução}}\right)\left(1{,}50 \times 10^{3}\ \dfrac{\text{g de solução}}{\text{L de solução}}\right) = 7{,}20 \times 10^{2}\ \dfrac{\text{g de HBr}}{\text{L de solução}}$

(c) $\left(7{,}20 \times 10^{2}\ \dfrac{\text{g de HBr}}{\text{L de solução}}\right) \Big/ \left(\dfrac{80{,}912\ \text{g de HBr}}{\text{mol}}\right) = 8{,}90\ \text{M}$

(d) $M_{con} \cdot V_{con} = M_{dil} \cdot V_{dil}$

$(8{,}90\ \text{M})(x\ \text{mL}) = (0{,}160\ \text{M})(250\ \text{mL}) \Rightarrow x = 4{,}49\ \text{mL}$

1-E. **(a)** e **(b)**

$$\begin{array}{ll} HOBr + OCl^- \rightleftharpoons HOCl + OBr^- & K_1 = 1/15 \\ HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^- & K_2 = 3{,}0 \times 10^{-8} \\ \hline HOBr \rightleftharpoons H^+ + OBr^- & K = K_1K_2 = 2 \times 10^{-9} \end{array}$$

(c) Consumo de um produto direciona a reação no sentido direto (para a direita).

Capítulo 2

2-A. O caderno de laboratório deve (1) exprimir o que foi feito; (2) exprimir o que foi observado e (3) ser inteligível para um estranho.

2-B. **(a)** $m = \dfrac{(24{,}913\ \text{g})\left(1 - \dfrac{0{,}001\,2\ \text{g/mL}}{8{,}0\ \text{g/mL}}\right)}{\left(1 - \dfrac{0{,}001\,2\ \text{g/mL}}{1{,}00\ \text{g/mL}}\right)} = 24{,}939\ \text{g}$

(b) $\text{massa específica} = \dfrac{\text{massa}}{\text{volume}} \Rightarrow \text{volume} = \dfrac{\text{massa}}{\text{massa específica}}$

$\text{volume} = (24{,}939\ \text{g})/(0{,}998\,00\ \text{g/mL}) = 24{,}989\ \text{mL}$

2-C. Dissolva (0,250 0 L) (0,150 0 mol/L) = 0,037 50 mol de K_2SO_4 em menos de 250 mL de água em um balão volumétrico de 250 mL. Adicione mais água e misture. Dilua até a marca de 250,0 mL e inverta o balão muitas vezes para misturar completamente.

2-D. Pipeta volumétrica. A micropipeta ajustável de 100 μL tem uma tolerância de ±1,8% a 10 μL e ±0,6% a 100 μL. A incerteza a 10 μL é ±1,8% de 10 μL = (0,018) × (10 μL) = ±0,18 μL. A incerteza a 100 μL é ±0,6% de 100 μL = (0,006)(100 μL) = ±0,6 μL.

2-E. massa liberada × fator de conversão
= (10,000 0 g)(1,002 0 mL)/g) = 10,020 mL

2-F. $S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S$. Perde-se $H_2S(g)$ quando a solução é fervida até a secura.

Capítulo 3

3-A. **(a)** 5 **(b)** 4 **(c)** 3

3-B. **(a)** 3,71 **(b)** 10,7 **(c)** $4,0 \times 10^1$ **(d)** $2,85 \times 10^{-6}$ **(e)** 12,625 1 **(f)** $6,0 \times 10^{-4}$ **(g)** 242

3-C. **(a)** Carmen **(b)** Cynthia **(c)** Chastity **(d)** Cheryl

3-D. **(a)** incerteza relativa percentual na massa
$= (0,002/4,635) \times 100 = 0,04_3\%$

incerteza relativa percentual no volume
$= (0,05/1,13) \times 100 = 4_{,4}\%$

(b) $\text{massa específica} = \dfrac{4,635 \pm 0,002\text{ g}}{1,13 \pm 0,05\text{ mL}} = \dfrac{4,635\ (\pm 0,04_3\%)\text{ g}}{1,13(\pm 4_{,4}\%)\text{ mL}}$
$= 4,10 \pm ?\text{ g/mL}$

$\text{incerteza} = \sqrt{(0,04_3)^2 + (4_{,4})^2} = 4_{,4}\%$

$4_{,4}\%$ de 4,10 = 0,18

A resposta pode ser escrita como 4,1 ± 0,2 g/mL.

3-E. −196°C = 77 K = −321°F

Capítulo 4

4-A. $\bar{x} = \dfrac{821 + 783 + 834 + 855}{4} = 823_{,2}$

$$s = \sqrt{\frac{(821 - 823_{,2})^2 + (783 - 823_{,2})^2 + (834 - 823_{,2})^2 + (855 - 823_{,2})^2}{4 - 1}} = 30_{,3}$$

desvio-padrão relativo
$= (30_{,3}/823_{,2}) \times 100 = 3,6_8\%$

mediana = (821 + 834)/2 = $827_{,5}$
amplitude = 855 − 783 = 72

4-B. **(a)** $\bar{x} = \dfrac{117 + 119 + 111 + 115 + 120}{5} = 116_{,4}$

$$s = \sqrt{\frac{(117 - 116_{,4})^2 + (119 - 116_{,4})^2 + \cdots + (120 - 116_{,4})^2}{5 - 1}} = 3_{,58}$$

(b) $s_{agrupado} = \sqrt{\dfrac{2,8^2\,(4 - 1) + 3,58^2\,(5 - 1)}{4 + 5 - 2}} = 3,27$

$t_{calculado} = \dfrac{|111,0 - 116,4|}{3,27}\sqrt{\dfrac{4 \cdot 5}{4 + 5}} = 2,46$

$t_{tabelado}$ = 2,365 para 95% de confiança e 4 + 5 − 2 = 7 graus de liberdade.

$t_{calculado} > t_{tabelado}$, assim a diferença é significativa no nível de 95% de confiança.

4-D. $\bar{x} = 201,8$; $s = 9,34$
$G_{calculado} = |216 - 201,8|/9,34 = 1,52$
$G_{tabelado}$ = 1,672 para cinco medições
Como $G_{calculado} < G_{tabelado}$, 216 não deve ser rejeitado.

4-E.

x_i	y_i	x_iy_i	x_i^2	$d_i\ (= y_i - mx_i - b)$	d_i^2
1	3	3	1	−0,167	0,027 89
3	2	6	9	0,333	0,110 89
5	0	0	25	−0,167	0,027 89
$\Sigma x_i = 9$	$\Sigma y_i = 5$	$\Sigma x_iy_i = 9$	$\Sigma(x_i^2) = 35$		$\Sigma(d_i^2) = 0,166\ 67$

$D = n\,\Sigma(x_i^2) - (\Sigma x_i)^2 = 3 \cdot 35 - 9^2 = 24$

$m = [n\,\Sigma x_iy_i - \Sigma x_i\Sigma y_i]/D = [3 \cdot 9 - 9 \cdot 5]/24 = -0,750$

$b = [\Sigma(x_i^2)\Sigma y_i - \Sigma(x_iy_i)\Sigma x_i]/D = [35 \cdot 5 - 9 \cdot 9]/24 = 3,917$

$s_y = \sqrt{\dfrac{\Sigma(d_i^2)}{3 - 2}} = \sqrt{\dfrac{0,166\ 67}{1}} = 0,408\ 2$

$s_m = s_y\sqrt{\dfrac{n}{D}} = 0,408\ 2\sqrt{\dfrac{3}{24}} = 0,144$

$s_b = s_y\sqrt{\dfrac{\Sigma(x_i^2)}{D}} = 0,408\ 2\sqrt{\dfrac{35}{24}} = 0,493$

$y\ (\pm 0,4_{08}) = -0,75_0\ (\pm 0,14_4)x + 3,9_{17}\ (\pm 0,4_{93})$

4-F. $x = \dfrac{y - b}{m} = \dfrac{1,00 - 3,9_{17}}{-0,750} = 3,89$

$\bar{x} = (1 + 3 + 5)/3 = 3;\quad \bar{y} = (3 + 2 + 0)/3 = 1,667$

$$\text{incerteza em } x = \frac{s_y}{|m|}\sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})^2}{m^2\,\Sigma(x_i - \bar{x})^2}}$$

$$= \frac{0,408\ 2}{0,750} \times \sqrt{\frac{1}{5} + \frac{1}{3} + \frac{(1,00 - 1,667)^2}{(-0,750)^2[(1 - 3)^2 + (3 - 3)^2 + (5 - 3)^2]}}$$

$= 0,43$

Resposta final: $x = 3,9 \pm 0,4$

Capítulo 5

5-A. As três partes da certificação de qualidade são: definição dos objetivos do uso, definição de especificações e avaliação dos resultados.

Objetivos do uso:
Pergunta: Por que queremos os dados e resultados e como nós os utilizaremos?
Ações: Escreva os objetivos de uso.

Especificações:
Pergunta: Quão bons os números têm de ser?
Ações: Escreva as especificações e escolha um método analítico para satisfazer às especificações. Considere as exigências para amostragem, precisão, exatidão, seletividade, sensibilidade, limite de detecção, robustez e taxa permitida de resultados falsos. Planeje empregar brancos, fortificação, verificações

de calibração, amostras de controle da qualidade e mapas de controle.

Avaliação:

Pergunta: Eu atendi às especificações?

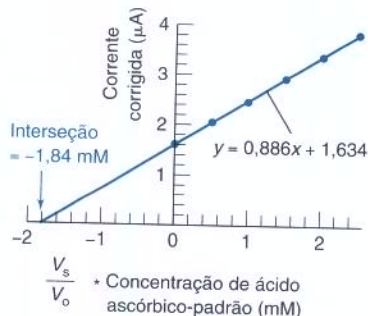
Ações: Compare dados e resultados com as especificações. Documente os procedimentos e mantenha registros adequados para atender aos objetivos de uso. Verifique se os objetivos de uso foram satisfeitos.

5-B. A *precisão* é demonstrada pela repetibilidade de análises de amostras repetidas e parcelas repetidas da mesma amostra. A *exatidão* é demonstrada por recuperação de um contaminante intencional, verificações de calibração, brancos e amostras de controle da qualidade (amostras cegas).

5-C. A equação da reta dos mínimos quadrados através dos dados de pontos é $y = 0{,}886x + 1{,}634$. Para determinar a interseção com o eixo x, faça $y = 0$.

$$0 = 0{,}886x + 1{,}634 \Rightarrow x = -1{,}84 \text{ mM}$$

A concentração de ácido ascórbico no suco de laranja é 1,84 mM.

	A	B	C	D	E
1	Experimento com adição de padrão de vitamina C				
2	Adicione 25,0 mM de ácido ascórbico a 50,0 mL de suco de laranja				
3		Vs =			
4		mL de ácido			
5	Vo (mL) =	ascórbico	função do eixo x	I(s+x) =	função do eixo y
6	50	adicionado	Si*Vs/Vo	sinal (μA)	I(s+x)*V/Vo
7	[S]i (mM) =	0,000	0,000	1,66	1,660
8	25	1,000	0,500	2,03	2,071
9		2,000	1,000	2,39	2,486
10		3,000	1,500	2,79	2,957
11		4,000	2,000	3,16	3,413
12		5,000	2,500	3,51	3,861
13					
14	C7 = $A$8*B7/$A$6		E7 = D7*($A$6+B7)/$A$6		

5-D. Primeiro, calcula-se o fator de resposta a partir da mistura conhecida:

$$\frac{A_X}{[X]} = F\left(\frac{A_S}{[S]}\right)$$

$$\frac{0{,}644}{52{,}4 \text{ nM}} = F\left(\frac{1{,}000}{38{,}9 \text{ nM}}\right) \Rightarrow F = 0{,}478_1$$

Para a mistura desconhecida, pode-se escrever:

$$\frac{A_X}{[X]} = F\left(\frac{A_S}{[S]}\right)$$

$$\frac{1{,}093}{[X]} = 0{,}478_1\left(\frac{1{,}000}{742 \text{ nM}}\right) \Rightarrow$$

$$[X] = 1{,}70 \times 10^3 \text{ nM} = 1{,}70 \ \mu\text{M}$$

Capítulo 6

6-A. **(a)** As concentrações dos reagentes utilizados em uma análise são determinadas por pesagem de padrões primários puros ou por reação com tais padrões. Se os padrões não forem puros, nenhuma das concentrações estará correta.

(b) Em uma titulação em branco é medida a quantidade de titulante exigida para chegar ao ponto final na ausência do analito. Essa quantidade é subtraída da quantidade de titulante necessário na presença do analito.

(c) Em uma titulação direta, o titulante reage diretamente com o analito. Em uma titulação de retorno é utilizado um excesso conhecido de reagente que reage com o analito. O excesso é, então, titulado.

(d) A incerteza no ponto de equivalência é constante e igual a ±0,04 mL. A incerteza relativa para transferir 20 mL é 0,04/20 = 0,2%. A incerteza relativa para transferir 40 mL é somente metade do valor anterior: 0,04/40 = 0,1%.

6-B. **(a)** 0,197 0 g de ácido ascórbico = $1{,}118\,6 \times 10^{-3}$ mol, que exige $1{,}118\,6 \times 10^{-3}$ mol de I_3^-. $[I_3^-] = 1{,}118\,6 \times 10^{-3}$ mol/0,029 41 L = 0,038 03 M

(b) mol de I_3^- necessário para reagir com 0,424 2 de pó de tablete de vitamina C = (0,031 63 L de I_3^-)(0,038 02 M) = $1{,}203 \times 10^{-3}$ mol de I_3^-

Como 1 mol de I_3^- reage com 1 mol de ácido ascórbico, deve ter sido $1{,}203 \times 10^{-3}$ mol de ácido ascórbico que foi titulado.

(c) massa de ácido ascórbico titulado

$$= (1{,}203 \times 10^{-3} \text{ mol de ácido ascórbico})(176{,}12 \text{ g/mol})$$
$$= 0{,}211\,9 \text{ g de ácido ascórbico}$$

porcentagem em massa de ácido ascórbico no tablete

$$= \frac{0{,}211\,9 \text{ g de ácido ascórbico}}{0{,}424\,2 \text{ g de tablete}} \times 100 = 49{,}95\% \text{ p/p}$$

6-C. **(a)** número de mols de $Na_2C_2O_4$ em 1 L = (3,514 g)/(134,00 g/mol)

$$= 0{,}026\,22_4 \text{ mol}$$

$$C_2O_4^{2-} \text{ em } 25{,}00 \text{ mL} = (0{,}026\,22_4 \text{ M})(0{,}025\,00 \text{ L})$$
$$= 6{,}556_0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{mol de } MnO_4^- = (\text{mol de } C_2O_4^{2-})\left(\frac{2 \text{ mol de } MnO_4^-}{5 \text{ mol de } C_2O_4^{2-}}\right)$$
$$= (6{,}556_0 \times 10^{-4} \text{ mol})\left(\frac{2}{5}\right)$$
$$= 2{,}622_4 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{volume de } KMnO_4 = 24{,}44 - 0{,}03$$
$$= 24{,}41 \text{ mL}$$

$$[MnO_4^-] = \frac{2{,}622_4 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0{,}024\,41 \text{ L}} = 0{,}010\,74_3 \text{ M}$$

(b) número de mols de $KMnO_4$ consumidos

$$= (0{,}025\,00 \text{ L})(0{,}010\,74_3 \text{ M}) = 2{,}685_8 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

número de mols de $NaNO_2$ que reagem com o $KMnO_4$

$$= (2{,}685_8 \times 10^{-4} \text{ mol } KMnO_4)\left(\frac{5 \text{ mol } NaNO_2}{2 \text{ mol } KMnO_4}\right)$$
$$= 6{,}714_4 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$[NaNO_2] = \frac{6{,}714_4 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0{,}038\,11 \text{ L}} = 0{,}017\,62 \text{ M}$$

6-D. **(a)** $PbBr_2(s) \overset{K_{ps}}{\rightleftharpoons} \underset{x}{Pb^{2+}} + \underset{2x}{2Br^-}$

$$x(2x)^2 = 2{,}1 \times 10^{-6} \Rightarrow$$

$$x = [Pb^{2+}] = 8{,}0_7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

(b) $PbBr_2(s) \underset{}{\overset{K_{ps}}{\rightleftharpoons}} \underset{x}{Pb^{2+}} + \underset{0,10\ M}{2Br^-}$

$[Pb^{2+}](0,10)^2 = 2,1 \times 10^{-6} \Rightarrow$

$[Pb^{2+}] = 2,1 \times 10^{-4}$ M

6-E. **(a)** $Ag^+ + Br^- \rightleftharpoons AgBr(s)$

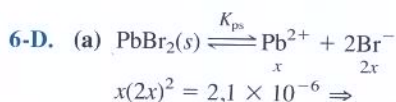
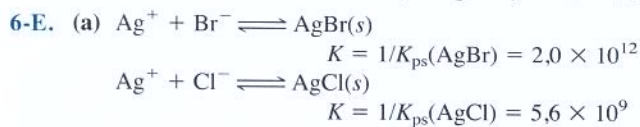
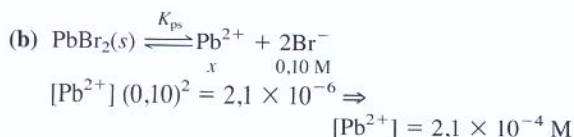
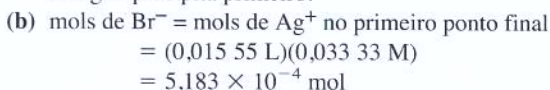
$K = 1/K_{ps}(AgBr) = 2,0 \times 10^{12}$

$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s)$

$K = 1/K_{ps}(AgCl) = 5,6 \times 10^9$

O AgBr precipita primeiro.

(b) mols de Br^- = mols de Ag^+ no primeiro ponto final

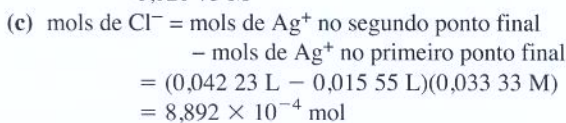
= (0,015 55 L)(0,033 33 M)

= $5,183 \times 10^{-4}$ mol

Portanto, a concentração original do Br^- era

$[Br^-] = (5,183 \times 10^{-4}$ mol)/(0,025 00 L)

= 0,020 73 M

(c) mols de Cl^- = mols de Ag^+ no segundo ponto final − mols de Ag^+ no primeiro ponto final

= (0,042 23 L − 0,015 55 L)(0,033 33 M)

= $8,892 \times 10^{-4}$ mol

Portanto, a concentração original do Cl^- era

$[Cl^-] = (8,892 \times 10^{-4}$ mol)/(0,025 00 L)

= 0,035 57 M

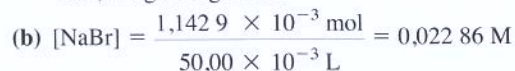
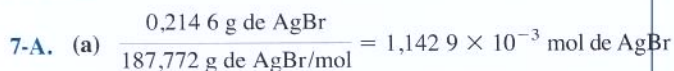
6-F. **(a)** O AgCl é mais solúvel do que o AgSCN e se dissolverá lentamente na presença de excesso de SCN^-. Essa reação consome o SCN^- e faz com que a cor vermelha do ponto final desapareça. Se o AgCl é removido por filtração, não mais estará presente quando o SCN^- for adicionado na titulação de retorno.

(b) Considere a titulação do C^+ (em um balão) por A^- (de uma bureta). Antes do ponto de equivalência existe excesso de C^+ na solução. A adsorção seletiva de C^+ sobre a superfície do cristal de CA dá ao cristal uma carga positiva. Após o ponto de equivalência existe excesso de A^- na solução. A adsorção seletiva do A^- sobre a superfície do cristal de CA dá a este uma carga negativa.

(c) Além do ponto de equivalência existe excesso de $Fe(CN)_6^{4-}$ na solução. A adsorção desse ânion no precipitado tornará as partículas *negativas*.

Capítulo 7

7-A. **(a)** $\dfrac{0,214\ 6 \text{ g de AgBr}}{187,772 \text{ g de AgBr/mol}} = 1,142\ 9 \times 10^{-3}$ mol de AgBr

(b) $[NaBr] = \dfrac{1,142\ 9 \times 10^{-3} \text{ mol}}{50,00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,022\ 86$ M

7-B. **(a)** As impurezas absorvidas são incorporadas em uma substância. As impurezas adsorvidas são observadas na superfície de uma substância.

(b) As impurezas incluídas ocupam sítios da rede do cristal hospedeiro. As impurezas oclusas ficam retidas em uma bolsa dentro do hospedeiro.

(c) Um precipitado gravimétrico ideal deverá ser insolúvel, facilmente filtrado, possuir uma composição constante conhecida e ser estável ao aquecimento.

(d) A alta supersaturação muitas vezes leva à formação de produto coloidal com uma grande quantidade de impurezas.

(e) A supersaturação pode ser diminuída pelo aumento da temperatura (para a maioria das soluções), misturando-se bem durante a adição do agente de precipitação e usando-se reagentes diluídos. A precipitação homogênea também reduz a supersaturação.

(f) A lavagem com eletrólito preserva a dupla camada elétrica e evita a peptização.

(g) O HNO_3 volátil evapora durante a secagem. O $NaNO_3$ não é volátil e fará com que a massa do precipitado aumente.

(h) Durante a primeira precipitação a concentração de impurezas na solução é elevada, ocasionando uma concentração de impurezas relativamente alta no precipitado. Na reprecipitação o nível de impurezas da solução é reduzido, ocorrendo, assim, a formação de um precipitado mais puro.

(i) Em análise termogravimétrica, a massa de uma amostra é medida enquanto a amostra é aquecida. A perda de massa durante a decomposição dá informações a respeito da composição da amostra.

7-C. **(a)** $\dfrac{0,104 \text{ g de } CeO_2}{172,115 \text{ g } CeO_2\text{/mol}} = 6,043 \times 10^{-4}$ mol de CeO_2

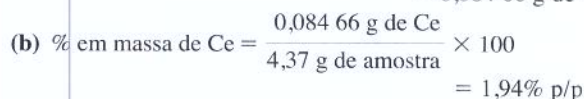
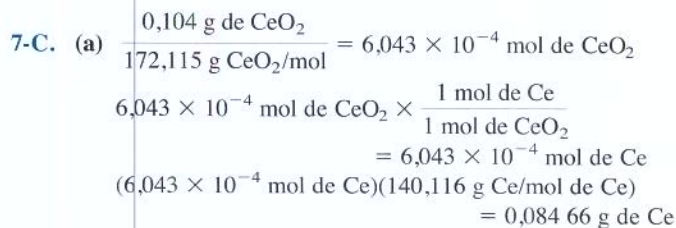
$6,043 \times 10^{-4}$ mol de $CeO_2 \times \dfrac{1 \text{ mol de Ce}}{1 \text{ mol de } CeO_2}$

$= 6,043 \times 10^{-4}$ mol de Ce

$(6,043 \times 10^{-4}$ mol de Ce)(140,116 g Ce/mol de Ce)

= 0,084 66 g de Ce

(b) % em massa de Ce = $\dfrac{0,084\ 66 \text{ g de Ce}}{4,37 \text{ g de amostra}} \times 100$

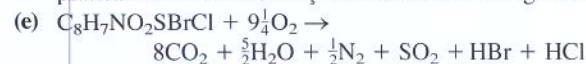
= 1,94% p/p

7-D. **(a)** Na *combustão*, uma substância é aquecida na presença de excesso de O_2 para converter o carbono em CO_2 e o hidrogênio em H_2O. Na *pirólise*, a substância é decomposta por aquecimento na ausência de adição de O_2. Todo o oxigênio na amostra é convertido em CO pela passagem através de um catalisador apropriado.

(b) O WO_3 catalisa a combustão completa de C em CO_2 na presença de excesso de O_2. O Cu reduz o SO_3 a SO_2 e remove o excesso de O_2 da corrente de gás.

(c) A cápsula de estanho funde e é oxidada a SnO_2, liberando calor e oxidando a amostra. O estanho utiliza o oxigênio disponível imediatamente, garante que a oxidação da amostra ocorra na fase gasosa e age como um catalisador de oxidação.

(d) Pelo gotejamento da amostra antes que muito O_2 esteja presente, a pirólise da amostra ocorre antes da oxidação. Essa prática minimiza a formação de óxidos de nitrogênio.

(e) $C_8H_7NO_2SBrCl + 9\tfrac{1}{4}O_2 \rightarrow$

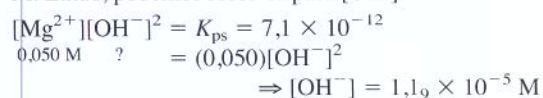
$8CO_2 + \tfrac{5}{2}H_2O + \tfrac{1}{2}N_2 + SO_2 + HBr + HCl$

Capítulo 8

8-A. neutralizados ... conjugados

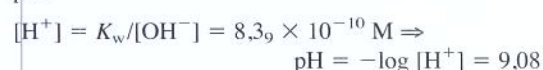
8-B. **(a)** Nossa estratégia é escrever o produto de solubilidade para o $Mg(OH)_2$ e substituir o valor conhecido de $[Mg^{2+}] = 0,050$ M. Então, podemos resolver para $[OH^-]$.

$\underset{0,050\ M}{[Mg^{2+}]}\underset{?}{[OH^-]^2} = K_{ps} = 7,1 \times 10^{-12}$

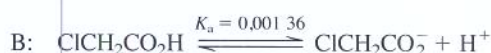
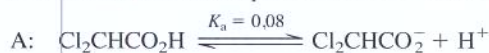
$= (0,050)[OH^-]^2$

$\Rightarrow [OH^-] = 1,1_9 \times 10^{-5}$ M

(b) Sabendo a concentração de OH^-, podemos calcular $[H^+]$ e pH.

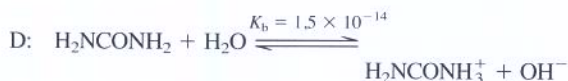
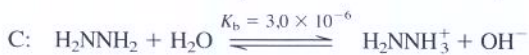
$[H^+] = K_w/[OH^-] = 8,3_9 \times 10^{-10}$ M $\Rightarrow$

pH = $-\log [H^+]$ = 9,08

8-C. O ácido mais forte é **A**, que tem um valor maior de K_a.

A: $Cl_2CHCO_2H \overset{K_a = 0,08}{\rightleftharpoons} Cl_2CHCO_2^- + H^+$

B: $ClCH_2CO_2H \overset{K_a = 0,001\ 36}{\rightleftharpoons} ClCH_2CO_2^- + H^+$

A base mais forte é **C**, que tem o valor maior de K_b.

C: $H_2NNH_2 + H_2O \xrightleftharpoons{K_b = 3{,}0 \times 10^{-6}} H_2NNH_3^+ + OH^-$

D: $H_2NCONH_2 + H_2O \xrightleftharpoons{K_b = 1{,}5 \times 10^{-14}} H_2NCONH_3^+ + OH^-$

8-D. **(a)** **(i)** $pH = -\log[H^+] = -\log(1{,}0 \times 10^{-3}) = 3{,}00$

(ii) $pH = -\log[H^+] = -\log(K_w/[OH^-])$
$= -\log(1{,}0 \times 10^{-14}/1{,}0 \times 10^{-2}) = 12{,}00$

(b) **(i)** $pH = -\log(3{,}2 \times 10^{-5}) = 4{,}49$

(ii) $pH = -\log(1{,}0 \times 10^{-14}/0{,}007\,7) = 11{,}89$

(c) $[H^+] = 10^{-4{,}44} = 3{,}6 \times 10^{-5}$ M

(d) $[H^+] = K_w/[OH^-]$
$= 1{,}0 \times 10^{-14}/0{,}007\,7 = 1{,}3 \times 10^{-12}$ M

H^+ é oriundo de $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

(e) A concentração da base forte é baixa demais para perturbar o pH da água pura. O pH é muito próximo de 7,00.

8-E. **(a)** $pK_a = 3$ **(b)** $pK_b = 3$

(c) $HCO_2H \rightleftharpoons HCO_2^- + H^+$ **(d)** HCO_2^-

(e) $K_a = \dfrac{[HCO_2^-][H^+]}{[HCO_2H]} = 1{,}80 \times 10^{-4}$

(f) $K_b = \dfrac{[HCO_2H][OH^-]}{[HCO_2^-]}$

(g) $K_b = \dfrac{K_w}{K_a} = 5{,}56 \times 10^{-11}$

8-F. **(a)** Seja $x = [H^+] = [A^-]$ e $0{,}100 - x = [HA]$.

$$\frac{x^2}{0{,}100 - x} = 1{,}00 \times 10^{-5} \Rightarrow$$

$x = 9{,}95 \times 10^{-4}$ M $\Rightarrow pH = -\log x = 3{,}00$

fração de dissociação

$$= \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = \frac{9{,}95 \times 10^{-4}}{0{,}100} = 9{,}95 \times 10^{-3}$$

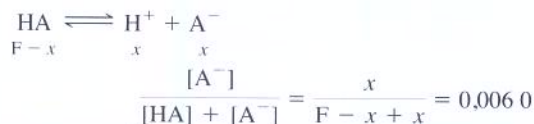
(b) Escreva a equação de dissociação do ácido e substitua $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-2{,}78}$. Porém, também sabemos que $[A^-] = [H^+]$ e $[HA] = F - [A^-]$.

$$\underset{0{,}045\,0 - 10^{-2{,}78}}{HA} \rightleftharpoons \underset{10^{-2{,}78}}{H^+} + \underset{10^{-2{,}78}}{A^-}$$

$$K_a = \frac{(10^{-2{,}78})^2}{0{,}045\,0 - 10^{-2{,}78}} = 6{,}4 \times 10^{-5} \Rightarrow pK_a = 4{,}19$$

(c) A fração de dissociação é 0,60%, o que significa que $\dfrac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = 0{,}006\,0$. Escrevendo o equilíbrio do ácido fraco e fazendo $[H^+] = [A^-] = x$ e $[HA] = F - x$, podemos resolver para x:

$$\underset{F - x}{HA} \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{x}{A^-}$$

$$\frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]} = \frac{x}{F - x + x} = 0{,}006\,0$$

Com F = 0,045 0 M, $x = 2{,}7 \times 10^{-4}$ M

$$\Rightarrow K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = \frac{x^2}{F - x} = 1{,}6 \times 10^{-6}$$

$\Rightarrow pK_a = 5{,}79$

8-G. **(a)** Seja $x = [OH^-] = [BH^+]$ e $0{,}100 - x = [B]$.

$$\frac{x^2}{0{,}100 - x} = 1{,}00 \times 10^{-5}$$

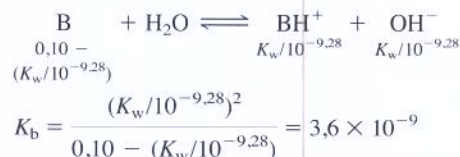
$$\Rightarrow x = 9{,}95 \times 10^{-4}\ M \Rightarrow [H^+] = \frac{K_w}{x}$$

$= 1{,}005 \times 10^{-11} \Rightarrow pH = 11{,}00$

$$\frac{[BH^+]}{[B] + [BH^+]} = \frac{9{,}95 \times 10^{-4}}{0{,}100} = 9{,}95 \times 10^{-3}$$

(b) Sabemos que $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-9{,}28}$. Também sabemos que $[OH^-] = K_w/[H^+]$. No equilíbrio de base fraca, $[BH^+] = [OH^-]$ e $[B] = F - [BH^+]$. Inserindo todos esses valores podemos resolver para a constante de equilíbrio.

$$\underset{0{,}10 - (K_w/10^{-9{,}28})}{B} + H_2O \rightleftharpoons \underset{K_w/10^{-9{,}28}}{BH^+} + \underset{K_w/10^{-9{,}28}}{OH^-}$$

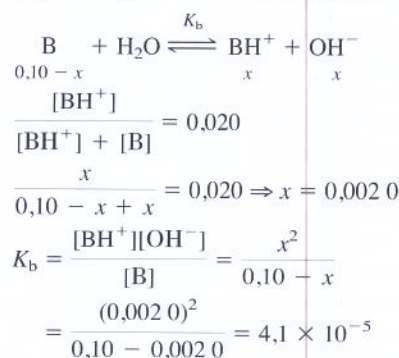
$$K_b = \frac{(K_w/10^{-9{,}28})^2}{0{,}10 - (K_w/10^{-9{,}28})} = 3{,}6 \times 10^{-9}$$

(c) Somos informados de que a fração de associação é 2,0%, o que significa que $\dfrac{[BH^+]}{[B] + [BH^+]} = 0{,}020$. Escrevendo o equilíbrio de base fraca e fazendo $[BH^+] = [OH^-] = x$ e $[B] = F - x$, podemos resolver para x:

$$\underset{0{,}10 - x}{B} + H_2O \xrightleftharpoons{K_b} \underset{x}{BH^+} + \underset{x}{OH^-}$$

$$\frac{[BH^+]}{[BH^+] + [B]} = 0{,}020$$

$$\frac{x}{0{,}10 - x + x} = 0{,}020 \Rightarrow x = 0{,}002\,0$$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{x^2}{0{,}10 - x}$$

$$= \frac{(0{,}002\,0)^2}{0{,}10 - 0{,}002\,0} = 4{,}1 \times 10^{-5}$$

Capítulo 9

9-A. **(a)** $pH = pK_a + \log\left(\dfrac{[A^-]}{[HA]}\right)$

$$= 5{,}00 + \log\left(\frac{0{,}050}{0{,}100}\right) = 4{,}70$$

(b) $pH = 3{,}744 + \log\left(\dfrac{[HCO_2^-]}{[HCO_2H]}\right) = 3{,}744 + \log R$,

onde abreviamos o quociente $[HCO_2^-]/[HCO_2H]$ por R. Em pH 3,00, resolvemos para R como segue:

$3{,}00 = 3{,}744 + \log R$
$\log R = 3{,}00 - 3{,}744 = -0{,}744$
$10^{\log R} = 10^{-0{,}744}$
$R = 0{,}180$

pH:	3,000	3,744	4,000
$[HCO_2^-]/[HCO_2H]$:	0,180	1,00	1,80

9-B. **(a)** $pH = pK_a + \log\left(\dfrac{[tris]}{[trisH^+]}\right)$

$$= 8{,}07 + \log\left(\frac{(10{,}0\ g)/(121{,}14\ g/mol)}{(10{,}0\ g)/(157{,}60\ g/mol)}\right) = 8{,}18$$

(b) O número de mmol de $HClO_4$ adicionado é (10,5 mL)(0,500 M) = 5,25 mmol

	tris	+	H^+	→	$trisH^+$	+	H_2O
mmol inicial:	82,55		5,25		63,45		
mmol final:	77,30		—		68,70		

$$pH = 8{,}07 + \log\left(\frac{77{,}30}{68{,}70}\right) = 8{,}12$$

(c) O número de mmol do NaOH adicionado é (10,5 mL)(0,500 M) = 5,25 mmol.

	$trisH^+$	+	OH^-	→	tris	+	H_2O
mmol inicial:	63,45		5,25		82,55		
mmol final:	58,20		—		87,80		

$$pH = 8{,}075 + \log\left(\frac{87{,}80}{58{,}20}\right) = 8{,}25$$

9-C **(a)** mols de tris = 10,0 g/(121,14 g/mol) = 0,082 5_5 mol = 82,5_5 mmol

	tris	+	H^+	→	$trisH^+$	+	H_2O
mmol inicial:	82,5_5		x		—		
mmol final:	82,5_5 − x		—		x		

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[tris]}{[trisH^+]}\right)$$

$$7{,}60 = 8{,}07 + \log\left(\frac{82{,}5_5 - x}{x}\right)$$

$$-0{,}47 = \log\left(\frac{82{,}5_5 - x}{x}\right) \Rightarrow$$

$$10^{-0{,}47} = 10^{\log[(82{,}5_5 - x)/x]}$$

$$0{,}33_{88} = \frac{82{,}5_5 - x}{x} \Rightarrow x = 61{,}_{66} \text{ mmol}$$

volume de HCl necessário

$$= (0{,}061_{66} \text{ mol})/(1{,}20 \text{ M}) = 51{,}_4 \text{ mL}$$

(b) Pesa-se 0,020 0 mol de ácido acético (= 1,201 g) e coloca-se em um balão com ~75 mL de água. Enquanto se monitora o pH com um eletrodo de pH, adiciona-se NaOH 3M (são necessários ~4 mL) até o pH ser exatamente 5,00. A seguir, transfere-se a solução para um balão volumétrico de 100 mL e lava-se o bécher diversas vezes com alguns mililitros de água destilada. Cada lavagem é adicionada ao balão volumétrico, para garantir transferência quantitativa do bécher para o balão. Após agitar o balão volumétrico para misturar a solução, adiciona-se cuidadosamente água até a marca de 100 mL, insere-se a tampa e inverte-se o balão diversas vezes para garantir uma mistura completa.

9-D. **(a)**

Composto	pK_a	
Hidroxibenzeno	9,98	
Ácido propanoico	4,87	
Ácido cianoacético	2,47	← Mais adequado, pois o pK_a é o mais próximo do pH
Ácido sulfúrico	1,99	

(b) A capacidade de tamponamento é baseada na capacidade do tampão de reagir com um ácido ou uma base adicionada sem ocorrer uma grande variação na razão entre as concentrações $[A^-]/[HA]$. Quanto maior a concentração de cada componente, menor é a variação relativa provocada pela reação com um pequeno incremento de ácido ou de base adicionada.

(c) A partir dos valores fornecidos de K_b, calcula-se $K_a = K_w/K_b$ e $pK_a = -\log K_a$.

Composto	pK_a (para ácido conjugado)	
Amônia	9,26	← Mais adequado, pois o pK_a é o mais próximo do pH
Anilina	4,60	
Hidrazina	8,48	
Piridina	5,20	

9-E. **(a)** O quociente $[HIn]/[In^-]$ muda de 10:1, quando o $pH = pK_{HIn} - 1$, para 1:10, quando o $pH = pK_{HIn} + 1$. Essa mudança em geral é suficiente para causar uma completa mudança de cor.

(b) vermelho, laranja, amarelo

Capítulo 10

10-A. A reação de titulação é $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ e V_e = 5,00 mL, porque

$$\underbrace{(V_e(\text{mL}))(0{,}100 \text{ M})}_{\text{mmol de HCl no } V_e} = \underbrace{(50{,}00 \text{ mL})(0{,}010\,0 \text{ M})}_{\text{mmol inicial de NaOH}} \Rightarrow$$

$$V_e = 5{,}00 \text{ mL}$$

Cálculos representativos:

V_a = 1,00 mL:

$$OH^- = \underbrace{(50{,}00 \text{ mL})(0{,}010\,0 \text{ M})}_{\text{mmol inicial de NaOH}} - \underbrace{(1{,}00 \text{ mL})(0{,}100 \text{ M})}_{\text{mmol adicionado de HCl}}$$

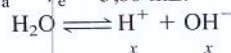
$$= 0{,}400 \text{ mmol}$$

$$[OH^-] = (0{,}400 \text{ mmol})/(51{,}00 \text{ mL}) = 0{,}007\,84 \text{ M}$$

$$[H^+] = K_w/(0{,}007\,84 \text{ M}) = 1{,}28 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$pH = -\log(1{,}28 \times 10^{-12}) = 11{,}89$$

$V_a = V_e$ = 5,00 mL:

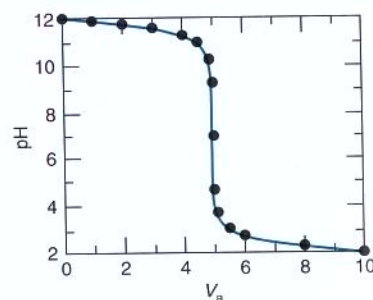
$$\underset{}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{x}{OH^-}$$

$$K_w = x^2 \Rightarrow x = 1{,}00 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow pH = 7{,}00$$

V_a = 5,01 mL:

excesso de H^+ = (0,01 mL)(0,100 M) = 0,001 mmol

$$[H^+] = (0{,}001 \text{ mmol})/(55{,}01 \text{ mL}) = 1{,}_8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$pH = -\log(1{,}_8 \times 10^{-5}) = 4{,}74$$

V_a (mL)	pH	V_a (mL)	pH	V_a (mL)	pH
0,00	12,00	4,50	10,96	5,10	3,74
1,00	11,89	4,90	10,26	5,50	3,05
2,00	11,76	4,99	9,26	6,00	2,75
3,00	11,58	5,00	7,00	8,00	2,29
4,00	11,27	5,01	4,74	10,00	2,08

10-B. Reação de titulação: $HCO_2H + OH^- \rightarrow HCO_2^- + H_2O$

$$\underbrace{(V_e(\text{mL}))(0{,}050\,0 \text{ M})}_{\text{mmol de KOH no } V_e} = \underbrace{(50{,}0 \text{ mL})(0{,}050\,0 \text{ M})}_{\text{mmol inicial de } HCO_2H}$$

$$\Rightarrow V_e = 50{,}0 \text{ mL}$$

Cálculos representativos:

$V_b = 0$ mL: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$
$\quad 0{,}050\,0 - x \quad x \quad x$

$K_a = 1{,}80 \times 10^{-4} \qquad pK_a = 3{,}744$

$$\frac{x^2}{0{,}050\,0 - x} = K_a \Rightarrow x = 2{,}91 \times 10^{-3} \Rightarrow pH = 2{,}54$$

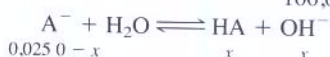
$V_b = 48{,}0$ mL:

	HA	+	OH^-	→	A^-	+ H_2O
mmol inicial:	2,50		2,40		—	
mmol final:	0,10		—		2,40	

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} = 3{,}744 + \log\frac{2{,}40}{0{,}10} = 5{,}12$$

$V_b = 50{,}0$ mL: conc. formal de A^-

$$= \frac{(50{,}0 \text{ mL})(0{,}050\,0 \text{ M})}{100{,}0 \text{ mL}} = 0{,}025\,0 \text{ M}$$

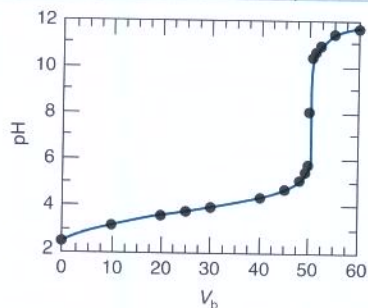
$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$
$0{,}025\,0 - x \quad x \quad x$

$K_b = K_w/K_a = 5{,}56 \times 10^{-11}$

$$\frac{x^2}{0{,}025\,0 - x} = K_b \Rightarrow x = 1{,}18 \times 10^{-6} \Rightarrow$$

$$pH = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 8{,}07$$

$$V_b = 60{,}0 \text{ mL: excesso de } [OH^-] = \frac{(10{,}0 \text{ mL})(0{,}050\,0 \text{ M})}{110{,}0 \text{ mL}}$$

$$= 4{,}55 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow pH = 11{,}66$$

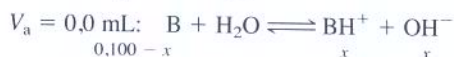
V_b (mL)	pH	V_b (mL)	pH	V_b (mL)	pH
0,0	2,54	45,0	4,70	50,5	10,40
10,0	3,14	48,0	5,13	51,0	10,69
20,0	3,57	49,0	5,44	52,0	10,99
25,0	3,74	49,5	5,74	55,0	11,38
30,0	3,92	50,0	8,07	60,0	11,66
40,0	4,35				

Em $V_b = \frac{1}{2}V_e$ o pH deverá ser igual a pK_a, o que realmente acontece.

10-C. (a) A titulação de uma base fraca, B, produz o ácido conjugado, BH^+, que é necessariamente ácido.

(b) A reação de titulação é $B + H^+ \rightarrow BH^+$.

Determinação de V_e: $(V_e)(0{,}200 \text{ M}) = (100{,}0 \text{ mL})(0{,}100 \text{ M})$
$\Rightarrow V_e = 50{,}0$ mL

Cálculos representativos:

$V_a = 0{,}0$ mL: $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$
$\quad 0{,}100 - x \quad x \quad x$

$K_b = 2{,}6 \times 10^{-6}$

$$\frac{x^2}{0{,}100 - x} = K_b = 2{,}6 \times 10^{-6} \Rightarrow x = 5{,}09 \times 10^{-4}$$

$$pH = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 10{,}71$$

$V_a = 20{,}0$ mL:

	B	+	H^+	→	BH^+
mmol inicial:	10,00		4,00		—
mmol final:	6,00		—		4,00

$$pH = pK_a \text{ (para o } BH^+) + \log\left(\frac{[B]}{[BH^+]}\right)$$

$\uparrow$
$K_a = K_w/K_b$

$$= 8{,}41 + \log\left(\frac{6{,}00}{4{,}00}\right) = 8{,}59$$

$V_a = V_e = 50$ mL: todo o B foi convertido no ácido conjugado, BH^+. A concentração formal de BH^+ é

$$F' = \frac{(100{,}0 \text{ mL})(0{,}100 \text{ M})}{150{,}0 \text{ mL}} = 0{,}066\,7 \text{ M}$$

O pH é determinado pela reação

$BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$
$0{,}066\,7 - x \quad x \quad x$

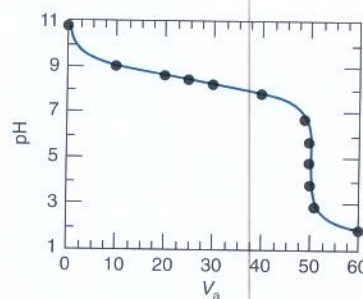
$$\frac{x^2}{0{,}066\,7 - x} = K_a = \frac{K_w}{K_b} \Rightarrow x = 1{,}60 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow pH = 4{,}80$$

$V_a = 51{,}0$ mL: Há excesso de $[H^+]$.

$$\text{excesso de } [H^+] = \frac{(1{,}0 \text{ mL})(0{,}200 \text{ M})}{(151{,}0 \text{ mL})}$$

$$= 1{,}32 \times 10^{-3} \Rightarrow pH = 2{,}88$$

V_a (mL)	pH	V_a (mL)	pH	V_a (mL)	pH
0,0	10,71	30,0	8,23	50,0	4,80
10,0	9,01	40,0	7,81	50,1	3,88
20,0	8,59	49,0	6,72	51,0	2,88
25,0	8,41	49,9	5,71	60,0	1,90

10-D. (a) Figura 10-1: azul de bromotimol: azul → amarelo
Figura 10-2: azul de timol: amarelo → azul
Figura 10-11 (pK_a = 8): timolftaleína: incolor → azul

(b) As derivadas são mostradas na planilha vista a seguir. No gráfico da primeira derivada o máximo está próximo de 119 mL. Na Figura 10-6 o gráfico da segunda derivada dá um ponto final de 118,9 μL.

10-E. (a) Tris(hidroximetil)aminometano ($H_2NC(CH_2OH)_3$), carbonato de sódio (Na_2CO_3) ou bórax ($Na_2B_4O_7) \cdot 10H_2O$) pode ser utilizado para padronizar o HCl. O hidrogenoftalato de potássio ($HO_2C{-}C_6H_4{-}CO_2^-K^+$) ou o hidrogenoiodato de potássio ($KH(IO_3)_2$) pode ser usado para padronizar o NaOH.

(b) 30 mL de OH^- 0,05 M = 1,5 mmol de OH^- = 1,5 mmol de hidrogenoftalato de potássio. ($1{,}5 \times 10^{-3}$ mol) × (204,22 g/mol) = 0,30 g de hidrogenoftalato de potássio.

Planilha para 10-D:

	A	B	C	D	E	F
1			Primeira derivada		Segunda derivada	
2	µL NaOH	pH	µL	Derivadas	µL	Derivadas
3	107	6,921				
4	110	7,117	108,5	6,533E-02		
5	113	7,359	111,5	8,067E-02	110	5,11E-03
6	114	7,457	113,5	9,800E-02	112,5	8,67E-03
7	115	7,569	114,5	1,120E-01	114	1,40E-02
8	116	7,705	115,5	1,360E-01	115	2,40E-02
9	117	7,878	116,5	1,730E-01	116	3,70E-02
10	118	8,090	117,5	2,120E-01	117	3,90E-02
11	119	8,343	118,5	2,530E-01	118	4,10E-02
12	120	8,591	119,5	2,480E-01	119	–5,00E-03
13	121	8,794	120,5	2,030E-01	120	–4,50E-02
14	122	8,952	121,5	1,580E-01	121	–4,50E-02
15						
16	C4 = (A4+A3)/2			E5 = (C5+C4)/2		
17	D4 = (B4-B3)/(A4-A3)			F5 = (D5-D4)/(C5-C4)		

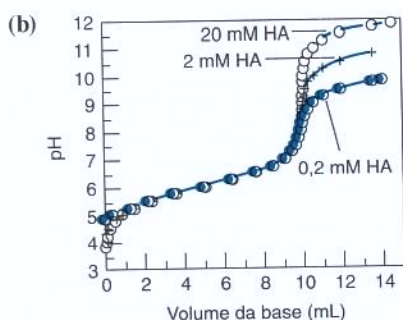
10-F. **(a)** 5,00 mL de HCl 0,033 6 M = $0{,}168_0$ mmol
6,34 mL de NaOH 0,010 0 M = 0,063 4 mmol
HCl consumido pelo NH_3 = $0{,}168_0 - 0{,}063\,4$
$= 0{,}104_6$ mmol
mols de NH_3 = mols de HCl = $0{,}104_6$ mmol

(b) mols de nitrogênio = mols de NH_3 = $0{,}104_6$ mmol
$(0{,}104_6 \times 10^{-3}$ mol N)(14,006 7 g/mol)
$= 1{,}46_5$ mg de nitrogênio

(c) $(256\ \mu L)\left(\frac{1\ mL}{1\,000\ \mu L}\right)(37{,}9$ mg de proteína/mL)
$= 9{,}70_2$ mg de proteína

(d) % em massa de N = $\frac{1{,}46_5 \text{ mg de N}}{9{,}70_2 \text{ mg de proteína}} \times 100$
= 15,1 % em massa de

10-G. **(a)** Sua planilha deverá reproduzir os resultados da Figura 10-11.

(b)

Capítulo 11

11-A. **(a)** **(i)** $H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3 \xrightleftharpoons{K_{a1} = 1{,}42 \times 10^{-7}} H_2NCH_2CH_2\overset{+}{N}H_3 + H^+$

$H_2NCH_2CH_2\overset{+}{N}H_3 \xrightleftharpoons{K_{a2} = 1{,}18 \times 10^{-10}} H_2NCH_2CH_2NH_2 + H^+$

(ii) $^-O_2CCH_2CO_2^- + H_2O \xrightleftharpoons{K_{b1} = K_w/K_{a2} = 4{,}98 \times 10^{-9}} HO_2CCH_2CO_2^- + OH^-$

$HO_2CCH_2CO_2^- + H_2O \xrightleftharpoons{K_{b2} = K_w/K_{a1} = 7{,}04 \times 10^{-12}} HO_2CCH_2CO_2H + OH^-$

(b) **(iii)** $\overset{+}{N}H_3CH(CO_2H)CH_2CO_2H \xrightleftharpoons{K_1} \overset{+}{N}H_3CH(CO_2^-)CH_2CO_2H \xrightleftharpoons{K_2}$

Ácido aspártico

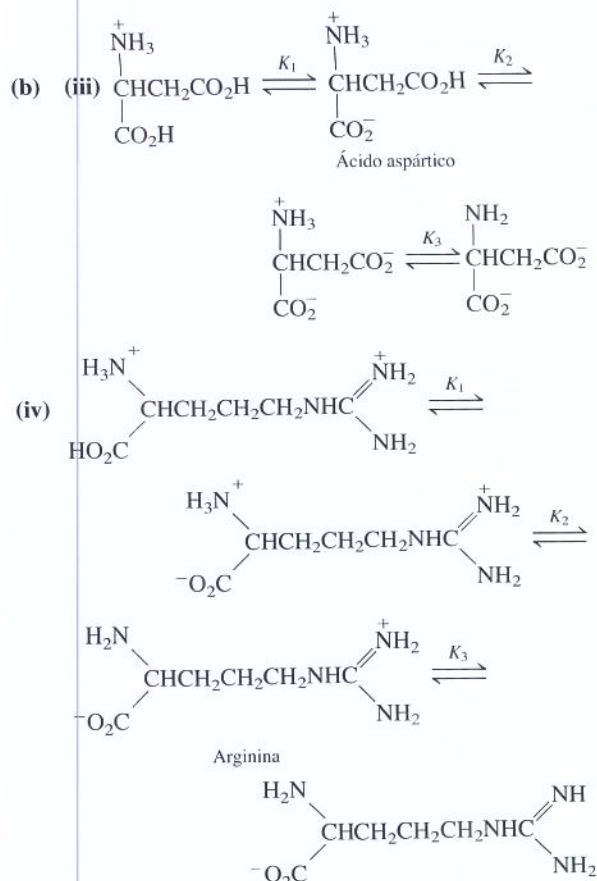
$\overset{+}{N}H_3CH(CO_2^-)CH_2CO_2^- \xrightleftharpoons{K_3} NH_2CH(CO_2^-)CH_2CO_2^-$

(iv) $H_3\overset{+}{N}(HO_2C)CHCH_2CH_2CH_2NHC(=\overset{+}{N}H_2)NH_2 \xrightleftharpoons{K_1}$

$H_3\overset{+}{N}(^-O_2C)CHCH_2CH_2CH_2NHC(=\overset{+}{N}H_2)NH_2 \xrightleftharpoons{K_2}$

$H_2N(^-O_2C)CHCH_2CH_2CH_2NHC(=\overset{+}{N}H_2)NH_2 \xrightleftharpoons{K_3}$

Arginina

$H_2N(^-O_2C)CHCH_2CH_2CH_2NHC(=NH)NH_2$

11-B. **(a)** Consideramos o H_2SO_4 como um ácido monoprótico fraco:

$$\underset{0{,}050 - x}{H_2SO_3} \rightleftharpoons \underset{x}{HSO_3^-} + \underset{x}{H^+}$$

$$\frac{x^2}{0{,}050 - x} = K_1 = 1{,}39 \times 10^{-2} \Rightarrow x = 2{,}03 \times 10^{-2}$$

$[HSO_3^-] = [H^+] = 2{,}03 \times 10^{-2}$ M $\Rightarrow$ pH = 1,69
$[H_2SO_3] = 0{,}050 - x = 0{,}030$ M

$$[SO_3^{2-}] = \frac{K_2[HSO_3^-]}{[H^+]} = K_2 = 6{,}73 \times 10^{-8}\ M$$

(b) O HSO_3^- é a forma intermediária de um ácido diprótico.

$pH \approx \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2}(1{,}857 + 7{,}172) = 4{,}51$
$[H^+] = 10^{-pH} = 3{,}1 \times 10^{-5}$ M; $[HSO_3^-] \approx 0{,}050$ M

$$[H_2SO_3] = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{K_1} = \frac{(3{,}1 \times 10^{-5})(0{,}050)}{1{,}39 \times 10^{-2}} = 1{,}1 \times 10^{-4}\ M$$

$$[SO_3^{2-}] = \frac{K_2[HSO_3^-]}{[H^+]} = \frac{(6{,}73 \times 10^{-8})(0{,}050)}{3{,}1 \times 10^{-5}} = 1{,}1 \times 10^{-4}\ M$$

(c) Consideramos o SO_3^{2-} como se fosse monobásico:

$$\underset{0{,}050 - x}{SO_3^{2-}} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{HSO_3^-} + \underset{x}{OH^-}$$

$$\frac{x^2}{0{,}050 - x} = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = 1{,}49 \times 10^{-7} \Rightarrow x = 8{,}62 \times 10^{-5}$$

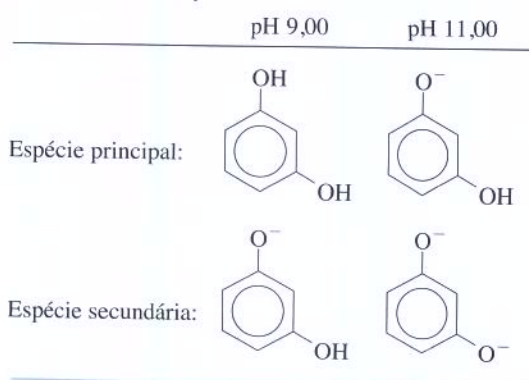
$[HSO_3^-] = 8{,}62 \times 10^{-5}$ M;

$$[H^+] = \frac{K_w}{x} = 1{,}16 \times 10^{-10}\ M \Rightarrow pH = 9{,}94$$

$[SO_3^{2-}] = 0{,}050 - x = 0{,}050$ M

$$[H_2SO_3] = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{K_1} = 7{,}2 \times 10^{-13}\ M$$

11-C. (a)

	pH 9,00	pH 11,00
Espécie principal:	OH, OH	O^-, OH
Espécie secundária:	O^-, OH	O^-, O^-

Raciocínio: as constantes de dissociação ácida são $pK_1 = 9{,}30$ e $pK_2 = 11{,}06$. O pH 9,00 está abaixo de pK_1, então H_2A é a forma predominante. Se o H_2A é predominante, HA^- deve ser a segunda espécie mais abundante. O pH 11,00 fica logo abaixo de $pK_2 = 11{,}06$. Em pH = 11,06, HA^- e A^{2-} estariam presentes em concentração igual. Em pH 11,00, o HA^- mais ácido será ligeiramente mais abundante do que a forma básica, A^{2-}.

(b) HC^-: $pH \approx \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) = \frac{1}{2}(8{,}36 + 10{,}74) = 9{,}55$

11-D. (a) $\underbrace{(50{,}0\ mL)(0{,}050\ 0\ M)}_{\text{mmol de } H_2A} = \underbrace{V_{e1}(0{,}100\ M)}_{\text{mmol de } OH^-}$

$\Rightarrow V_{e1} = 25{,}0\ mL$

$V_{e2} = 2V_{e1} = 50{,}0\ mL$

(b) 0 mL: consideramos o H_2A como um ácido monoprótico fraco

$$\underset{0{,}050\,0 - x}{H_2A} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} \underset{x}{H^+} + \underset{x}{HA^-}$$

$$\frac{x^2}{0{,}050\,0 - x} = K_1 = 1{,}42 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow x = 7{,}75 \times 10^{-3} \Rightarrow pH = 2{,}11$$

12,5 mL: estamos a meio caminho até o primeiro ponto de equivalência, e existe uma mistura 1:1 de H_2A e HA^-: pH = pK_1 = 2,85.

25,0 mL: este é o primeiro ponto de equivalência. O H_2A foi convertido em HA^-, a forma intermediária de um ácido diprótico.

$$pH \approx \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2}(2{,}847 + 5{,}696) = 4{,}27$$

37,5 mL: metade do HA^- foi convertida em A^{2-}, então o pH = pK_2 = 5,70.

50,0 mL: o H_2A foi convertido em A^{2-} em uma concentração formal de

$$F = \frac{(50{,}0\ mL)(0{,}050\ M)}{100{,}0\ mL} = 0{,}025\ 0\ M$$

$$\underset{0{,}025\,0 - x}{A^{2-}} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{HA^-} + \underset{x}{OH^-}$$

$$\frac{x^2}{0{,}025\,0 - x} = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

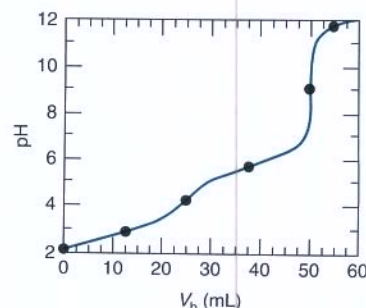
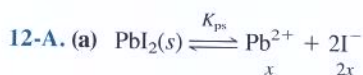
$$\Rightarrow x = 1{,}12 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow pH = -\log\frac{K_w}{x} = 9{,}05$$

55,0 mL: há um excesso de 5,0 mL de OH^-:

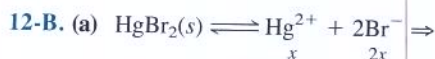
$$[OH^-] = \frac{(5{,}0\ mL)(0{,}100\ 0\ M)}{105{,}0\ mL} = 0{,}004\ 76\ M \Rightarrow pH = 11{,}68$$

Capítulo 12

12-A. (a) $\underset{}{PbI_2(s)} \overset{K_{ps}}{\rightleftharpoons} \underset{x}{Pb^{2+}} + \underset{2x}{2I^-}$

$$x(2x)^2 = K_{ps} = 7{,}9 \times 10^{-9} \Rightarrow 2x = [I^-] = 2{,}5\ mM$$

A concentração observada do iodo dissolvido em água pura é aproximadamente 3,8 mM, ou 50% mais alta do que o previsto. Uma das razões para isso é que há mais espécies na solução do que apenas Pb^{2+} e I^-, tais como PbI^+. Uma segunda razão é que à medida que o PbI_2 dissolve ele aumenta sua própria solubilidade, adicionando íons à solução para criar atmosferas iônicas em torno dos íons dissolvidos e diminuindo a atração entre os íons. Quando é adicionado KNO_3 o número de íons na atmosfera iônica aumenta ainda mais, diminuindo, daí, a atração do Pb^{2+} e I^- um pelo outro, e aumentando a solubilidade do PbI_2.

(b) $\mu = \frac{1}{2}\{[Pb^{2+}] \cdot (+2)^2 + [I^-] \cdot (-1)^2\}$
$= \frac{1}{2}\{(0{,}001\ 0 \cdot 4) + (0{,}002\ 0 \cdot 1)\} = 0{,}003\ 0\ M$

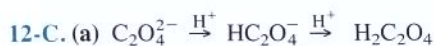
12-B. (a) $HgBr_2(s) \rightleftharpoons \underset{x}{Hg^{2+}} + \underset{2x}{2Br^-} \Rightarrow$

$$K_{ps} = [Hg^{2+}]\gamma_{Hg^{2+}}[Br^-]^2\gamma_{Br^-}^2$$
$$1{,}3 \times 10^{-19} = (x)(1)(2x)^2(1)$$
$$1{,}3 \times 10^{-19} = 4x^3$$
$$x = [Hg^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{1{,}3 \times 10^{-19}}{4}} = 3{,}2 \times 10^{-7}\ M$$

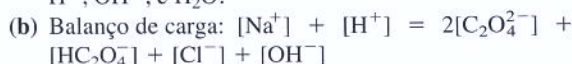
O valor de K_{ps} vem do Apêndice A. Para determinar a raiz cúbica de um número você pode elevar o número à potência de 1/3 na sua calculadora.

(b) A concentração do Br^- é 0,050 M a partir do NaBr. A força iônica é 0,050 M. Os coeficientes de atividade na Tabela 12-1 são $\gamma_{Hg^{2+}} = 0{,}465$ e $\gamma_{Br^-} = 0{,}805$.

$$HgBr_2(s) \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2Br^- \Rightarrow$$
$$K_{ps} = [Hg^{2+}]\gamma_{Hg^{2+}}[Br^-]^2\gamma_{Br^-}^2$$
$$1{,}3 \times 10^{-19} = [Hg^{2+}](0{,}465)(0{,}050)^2(0{,}805)^2$$
$$[Hg^{2+}] = \frac{1{,}3 \times 10^{-19}}{(0{,}465)(0{,}050)^2(0{,}805)^2} = 1{,}7 \times 10^{-16}\ M$$

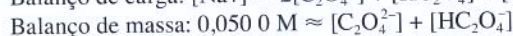
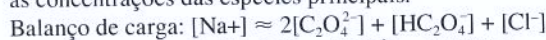
(c) Se o equilíbrio $HgBr_2(s) + Br^- \rightleftharpoons HgBr_3^-$ também ocorresse, o íon mercúrico adicional estaria na solução na forma de $HgBr_3^-$. A solubilidade do $HgBr_2$ seria maior do que a calculada em **(b)**.

12-C. **(a)** $C_2O_4^{2-} \xrightarrow{H^+} HC_2O_4^- \xrightarrow{H^+} H_2C_2O_4$

As espécies são Na^+, $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$, $H_2C_2O_4$, Cl^-, H^+, OH^-, e H_2O.

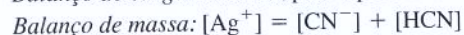
(b) Balanço de carga: $[Na^+] + [H^+] = 2[C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [Cl^-] + [OH^-]$

(c) Um balanço de massa afirma que a concentração total de Na deve ser $2 \times \frac{5{,}00 \text{ mmol}}{0{,}100 \text{ L}} \Rightarrow [Na^+] = 0{,}100$ M. Um segundo balanço de massa afirma que o total de mols de oxalato é $\frac{5{,}00 \text{ mmol}}{0{,}100 \text{ L}} \Rightarrow 0{,}050\,0 \text{ M} = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$. Um terceiro balanço de massas é que $[Cl^-] = 0{,}025\,0$ M.

(d) Estamos adicionando 2,50 mmol de H^+ a 5,00 mmol da base, oxalato. As espécies predominantes são $C_2O_4^{2-} + HC_2O_4^-$, com uma quantidade insignificante de $H_2C_2O_4$. O pH vai ficar próximo de pK_2 para o ácido oxálico, que é 4,27. Portanto, $[H^+] \approx 10^{-4{,}27}$ M e $[OH^-] = K_w/[H^+] \approx 10^{-9{,}73}$ M nessa solução. Os balanços de carga e massa podem ser simplificados ignorando-se $[H_2C_2O_4]$, $[H^+]$, e $[OH^-]$ em comparação com as concentrações das espécies principais:

Balanço de carga: $[Na^+] \approx 2[C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [Cl^-]$

Balanço de massa: $0{,}050\,0 \text{ M} \approx [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-]$

12-D. **(a)** *Reações pertinentes:* as duas dadas no problema mais $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$.

Balanço de carga: inválido, pois o pH é fixo

Balanço de massa: $[Ag^+] = [CN^-] + [HCN]$ (A)

Constantes de equilíbrio:

$$K_{ps} = [Ag^+][CN^-] = 2{,}2 \times 10^{-16} \quad \text{(B)}$$

$$K_b = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = 1{,}6 \times 10^{-5} \quad \text{(C)}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} \quad \text{(D)}$$

Contagem das equações e incógnitas: há quatro equações (A–D) e quatro incógnitas: $[Ag^+]$, $[CN^-]$, $[HCN]$ e $[OH^-]$. A $[H^+]$ é conhecida.

Resolução: como $[H^+] = 10^{-9{,}00}$ M, $[OH^-] = 10^{-5{,}00}$ M. Colocando esse valor de $[OH^-]$ na Equação C, temos

$$[HCN] = \frac{K_b}{[OH^-]}[CN^-] = 1{,}6[CN^-]$$

Substituindo na Equação A, obtemos

$$[Ag^+] = [CN^-] + [HCN] = [CN^-] + 1{,}6[CN^-] = 2{,}6[CN^-]$$

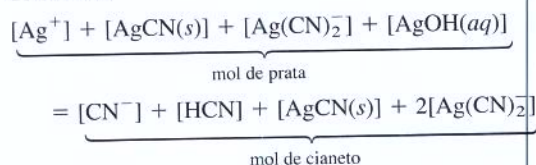
Substituindo na Equação B dá

$$K_{ps} = 2{,}2 \times 10^{-16} = [Ag^+][CN^-] = (2{,}6[CN^-])[CN^-] \Rightarrow [CN^-] = 9{,}2_0 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$[Ag^+] = K_{ps}/[CN^-] = 2{,}2 \times 10^{-16}/9{,}2_0 \times 10^{-9} = 2{,}3_9 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$[HCN] = 1{,}6[CN^-] = 1{,}6(9{,}2_0 \times 10^{-9}) = 1{,}4_7 \times 10^{-8} \text{ M}$$

(b) *Balanço de massa:* como todas as espécies são derivadas do AgCN(*s*), os mols de prata têm que ser iguais aos mols de cianeto:

$$\underbrace{[Ag^+] + [AgCN(s)] + [Ag(CN)_2^-] + [AgOH(aq)]}_{\text{mol de prata}} = \underbrace{[CN^-] + [HCN] + [AgCN(s)] + 2[Ag(CN)_2^-]}_{\text{mol de cianeto}}$$

que simplifica em $[Ag^+] + [AgOH(aq)] = [CN^-] + [HCN] + [Ag(CN)_2^-]$

12-E. Em pH 2,00: $\alpha_{HA} = \frac{10^{-2{,}00}}{10^{-2{,}00} + 10^{-3{,}00}} = 0{,}90_9$

$$\alpha_{A^-} = \frac{10^{-3{,}00}}{10^{-2{,}00} + 10^{-3{,}00}} = 0{,}090_9$$

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{0{,}90_9}{0{,}090_9} = 10_{{,}0}$$

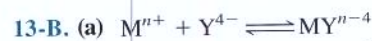
Os resultados para todos os três valores de pH são

pH	α_{HA}	α_{A^-}	$[HA]/[A^-]$
2,00	$0{,}90_9$	$0{,}090_9$	$10_{{,}0}$
3,00	$0{,}50_0$	$0{,}50_0$	$1{,}0_0$
4,00	$0{,}090_9$	$0{,}90_9$	$0{,}10_0$

É claro que você já conhecia esses resultados da equação de Henderson-Hasselbalch.

Capítulo 13

13-A. Um ligante monodentado liga-se a um íon de metal através de um átomo ligante. Um ligante multidentado liga-se através de mais de um átomo ligante. O ligante quelato é um ligante multidentado.

13-B. **(a)** $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4}$

$$K_f = [MY^{n-4}]/([M^{n+}][Y^{4-}])$$

(b) Em pH baixo, H^+ se compara ao M^{n+} na ligação com os átomos ligantes do EDTA.

(c) O agente complexante auxiliar evita que o íon do metal precipite com o hidróxido em pH alto. O EDTA desloca o agente complexante auxiliar do íon do metal.

(d) A linha divisória entre cada região é um valor de pK. O ponto mediano de cada região é a média dos dois valores de pK das vizinhanças. O pH na linha divisória entre duas regiões é o pH em que as concentrações das espécies nas regiões vizinhas são iguais. Por exemplo, em pH 2,69, $[H_3Y^-] = [H_2Y^{2-}]$. O pH no centro de uma região é o pH que contém a espécie "pura" naquela região. Por exemplo, o pH de uma solução feita pela dissolução de um sal de H_2Y^{2-} (tal como o Na_2H_2Y) é 4,41.

13-C. **(a)** Utiliza-se apenas uma pequena quantidade de indicador. A maior parte do Mg^{2+} não está ligada ao indicador. O Mg^{2+} livre reage com o EDTA antes de o MgIn reagir. Portanto, a concentração do MgIn fica constante até que todo o Mg^{2+} tenha sido consumido. Somente quando o MgIn começa a reagir é que a cor muda.

(b) **(i)** Entre o pH 2,85 e o pH 6,70 a espécie de indicador predominante é o H_3In^{3-}, que é **(ii)** amarelo. O complexo metal-indicador é **(iii)** vermelho. Em pH 8, a espécie de indicador predominante é o H_2In^{4-} violeta, então a mudança de cor por titulação é **(iv)** violeta → vermelho.

13-D. **(a)** (25,0 mL)(0,050 0 M) = 1,25 mmol de EDTA

(b) (5,00 mL)(0,050 0 M) = 0,25 mmol de Zn^{2+}

(c) mmol de Ni^{2+} = mmol de EDTA − mmol de Zn^{2+} = 1,25 − 0,25 = 1,00 mmol de Ni^{2+}

$[Ni^{2+}]$ = (1,00 mmol)/(50,0 mL) = 0,020 0 M

13-E. **(a)** Em pH 5,00: $K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f = (2{,}9 \times 10^{-7})(10^{10{,}65}) = 1{,}3 \times 10^4$

	Ca^{2+} +	EDTA $\rightleftharpoons$	CaY^{2-}
Concentração inicial (M):	0	0	0,010
Concentração final (M):	x	x	$0{,}010 - x$

$$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][EDTA]} = \frac{0{,}010 - x}{x^2} = K'_f = 1{,}3 \times 10^4$$

$$\Rightarrow x = [Ca^{2+}] = 8{,}4 \times 10^{-4}\ M$$

(b) fração de cálcio ligado

$$= \frac{[CaY^{2-}]}{[CaY^{2-}] = [Ca^{2+}]} = \frac{[0{,}010 - 0{,}000\,84]}{0{,}010} = 0{,}92$$

92% do Ca estão ligados ao EDTA no ponto de equivalência em pH 5,00.

(c) Em pH = 9,00: $K'_f = (0{,}041)(10^{10{,}65}) = 1{,}8 \times 10^9$

$$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][EDTA]} = \frac{0{,}010 - x}{x^2} = 1{,}8 \times 10^9$$

$$\Rightarrow x = [Ca^{2+}] = 2{,}4 \times 10^{-6}\ M$$

$$\text{Fração de cálcio ligado} = \frac{[CaY^{2-}]}{[CaY^{2-}] + [Ca^{2+}]} = \frac{[0{,}010 - 2{,}4 \times 10^{-6}]}{0{,}010} = 0{,}999\,8$$

99,98% do Ca estão ligados ao EDTA no ponto de equivalência em pH 9,0.

13-F. Em pH 10,0, $K'_f = (0{,}30)(10^{10{,}65}) = 1{,}3_4 \times 10^{10}$

Em V_{EDTA} = 5,00 mL, os cálculos são idênticos aos do Mg^{2+}:

mmol inicial do Ca^{2+} = (0,050 0 M de Ca^{2+})(50,0 mL) = 2,50 mmol

mmol restante = (0,900)(2,50 mmol) = 2,25 mmol

$$[Ca^{2+}] = \frac{2{,}25\ \text{mmol}}{55{,}0\ \text{mL}} = 0{,}040\,9\ M$$

$$\Rightarrow pCa^{2+} = -\log[Ca^{2+}] = 1{,}39$$

V_{EDTA} = 50,00 mL é o ponto de equivalência:

$$[Ca^{2+}] = \frac{2{,}25\ \text{mmol}}{100{,}0\ \text{mL}} = 0{,}025\,0\ M$$

	Ca^{2+} +	EDTA $\rightleftharpoons$	CaY^{2-}
Concentração inicial (M):	—	—	0,025 0
Concentração final (M):	x	x	$0{,}025\,0 - x$

$$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][EDTA]} = K'_f = 1{,}3_4 \times 10^{10}$$

$$\frac{0{,}025\,0 - x}{x^2} = 1{,}3_4 \times 10^{10} \Rightarrow$$

$$x = 1{,}3_7 \times 10^{-6}\ M \Rightarrow pCa^{2+} = -\log x = 5{,}86$$

Em V_{EDTA} = 51,00 mL, há 1,00 mL de EDTA de excesso:

$$[EDTA] = \frac{0{,}050\,0\ \text{mmol}}{101{,}0\ \text{mL}} = 0{,}000\,49_5\ M$$

$$[CaY^{2-}] = \frac{2{,}50\ \text{mmol}}{101{,}0\ \text{mL}} = 0{,}024\,8\ M$$

$$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][EDTA]} = K'_f = 1{,}3_4 \times 10^{10}$$

$$\frac{[0{,}024\,8]}{[Ca^{2+}](0{,}000\,49_5)} = 1{,}3_4 \times 10^{10}$$

$$\Rightarrow [Ca^{2+}] = 3{,}7 \times 10^{-9}\ M \Rightarrow pCa^{2+} = 8{,}43$$

Capítulo 14

14-A. **(a)** $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$
Oxidante

(b) $2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2e^-$
Redutor

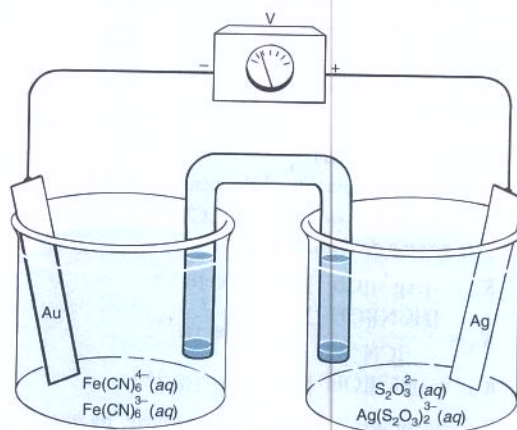
(c) 1,00 g de $S_2O_3^{2-}$/(112,13 g/mol) = 8,92 mmol de $S_2O_3^{2-}$ = 8,92 mmol de e^-
($8{,}92 \times 10^{-3}$ mol)($9{,}649 \times 10^4$ C/mol) = 861 C

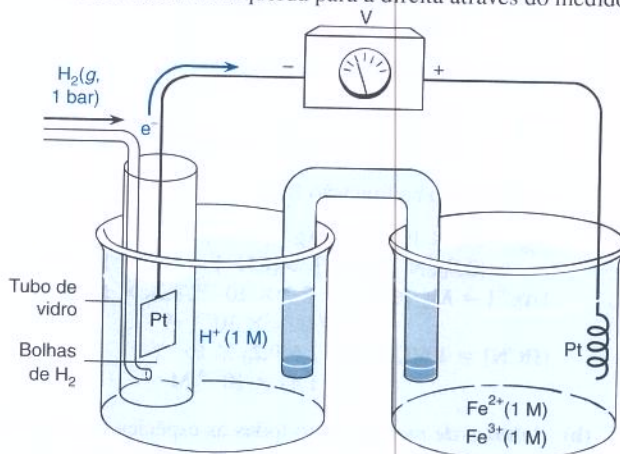
(d) corrente (A) = coulombs/s = 861 C/60 s = 14,3 A

(e) trabalho = $E \cdot q$ = (0,200 V)(861 C) = 172 J

14-B. **(a)** $Pt(s) \mid Br_2(l) \mid HBr(aq, 0{,}10\ M) \parallel Al(NO_3)_3(aq, 0{,}010\ M) \mid Al(s)$

(b) Direita: $Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$
Esquerda: $Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + e^-$

Líquida: $Fe(CN)_6^{4-} + Ag(S_2O_3)_2^{3-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$

14-C. $Pt(s) \mid H_2(g, 1\ bar) \mid H^+(aq, 1\ M) \parallel Fe^{2+}(aq, 1\ M), Fe^{3+}(aq, 1\ M) \mid Pt(s)$

$E°$ para a reação $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ é 0,771 V. Sendo assim, os elétrons fluem da esquerda para a direita através do medidor.

14-D. **(a)** $E = E° - \left(\frac{0{,}059\,16}{3}\right) \log \left(\frac{P_{AsH_3}}{[H^+]^3}\right)$

$$E = -0{,}238 - \left(\frac{0{,}059\,16}{3}\right) \log \left(\frac{0{,}010\,0}{(10^{-3{,}00})^3}\right)$$

$$= -0{,}376\ V$$

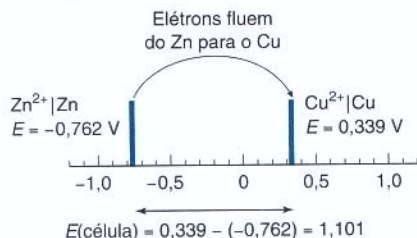
(b) $Zn(s) \mid Zn^{2+}(0{,}1\ M) \parallel Cu^{2+}(0{,}1\ M) \mid Cu(s)$

Meia-célula da direita: $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ $\quad E°_+ = 0{,}339\ V$

Meia-célula da esquerda: $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$
$$E^\circ_- = -0{,}762\ \text{V}$$

$$E = \left\{0{,}339 - \left(\frac{0{,}059\ 16}{2}\right)\log\left(\frac{1}{0{,}1}\right)\right\}$$

$$- \left\{-0{,}762 - \left(\frac{0{,}059\ 16}{2}\right)\log\left(\frac{1}{0{,}1}\right)\right\} = 1{,}101\ \text{V}$$

A diferença de potencial positiva indica que os elétrons são transferidos do Zn para o Cu. A reação líquida é $Cu^{2+} + Zn(s) \rightleftharpoons Cu(s) + Zn^{2+}$.

14-E. **(a)** Meia-célula da direita: $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$
$$E^\circ_+ = 0{,}339\ \text{V}$$
Meia-célula da esquerda: $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$
$$E^\circ_- = -0{,}762\ \text{V}$$
$$E^\circ = E^\circ_+ - E^\circ_- = 1{,}101\ \text{V}$$
$$K = 10^{nE^\circ/0{,}059\ 16} = 10^{2(1{,}101)/0{,}059\ 16} = 1{,}7 \times 10^{37}$$

(b)
$$\begin{array}{lll} & AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^- & E^\circ_+ = 0{,}071\ \text{V} \\ - & Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) & E^\circ_- = 0{,}799\ \text{V} \\ \hline & AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Br^- & E^\circ = 0{,}071 - 0{,}799 \\ & & \quad = -0{,}728\ \text{V} \\ & & K_{ps} = 10^{1E^\circ/0{,}059\ 16} \\ & & \quad = 5 \times 10^{-13} \end{array}$$

14-F. **(a)** $E = E_+ - E_-$
$$= \Bigg\{\underbrace{E^\circ_+}_{0{,}771\ \text{V}} - \underbrace{(0{,}059\ 16)\log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)}_{?}\Bigg\} - \underbrace{0{,}197}_{\text{Diferença de potencial do eletrodo de referência}}$$

$$0{,}703 = \left\{0{,}771 - 0{,}059\ 16\log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)\right\} - 0{,}197$$

$$0{,}059\ 16\log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) = -0{,}129$$

$$\Rightarrow \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) = -2{,}18$$

$$\Rightarrow \left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) = 10^{-2{,}18} = 6{,}6 \times 10^{-3}$$

(b) **(i)** Um potencial de 0,523 V em relação ao E.P.H. fica à direita da origem na Figura 14-12. O potencial do Ag|AgCl fica 0,197 V à direita da origem. A diferença entre esses dois pontos é 0,523 – 0,197 = 0,326 V.

(ii) Um potencial de 0,222 V em relação ao E.P.H. fica 0,222 V à direita do E.P.H. na Figura 14-12. Uma vez que o E.P.H. se situa 0,241 V à direita do E.P.H., a distância a partir do E.P.H. é 0,222 + 0,241 = 0,463 V.

Capítulo 15

15-A. **(a)** A 0,10 mL:

Cl^- inicial = 2,00 mmol; Ag^+ adicionado = 0,020 mmol

$$[Cl^-] = \frac{(2{,}00 - 0{,}020)\ \text{mmol}}{(40{,}0 + 0{,}10)\ \text{mL}} = 0{,}049\ 4\ \text{M}$$
$$[Ag^+] = K_{ps}/[Cl^-] = (1{,}8 \times 10^{-10})/(0{,}049\ 4)$$
$$= 3{,}6 \times 10^{-9}\ \text{M}$$

De maneira semelhante, encontramos

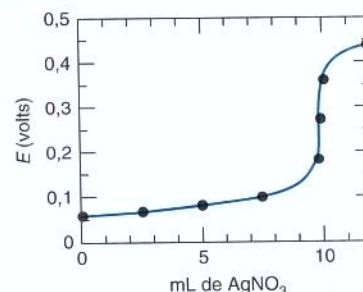
2,50 mL: $[Cl^-] = 0{,}035\ 3$ M $[Ag^+] = 5{,}1 \times 10^{-9}$ M
5,00 mL: $[Cl^-] = 0{,}022\ 2$ M $[Ag^+] = 8{,}1 \times 10^{-9}$ M
7,50 mL: $[Cl^-] = 0{,}010\ 5$ M $[Ag^+] = 1{,}7 \times 10^{-8}$ M
9,90 mL: $[Cl^-] = 0{,}000\ 401$ M $[Ag^+] = 4{,}5 \times 10^{-7}$ M

(b) Em V_e: $[Ag^+][Cl^-] = x^2 = K_{ps} \Rightarrow$
$$[Cl^-] = [Ag^+] = \sqrt{K_{ps}} = 1{,}3 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

(c) Em 10,10 mL: Há 0,10 mL de Ag^+ em excesso.

Portanto,
$$[Ag^+] = \frac{(0{,}10\ \text{mL})(0{,}200\ \text{M})}{50{,}1\ \text{mL}} = 4{,}0 \times 10^{-4}\ \text{M}$$
$$\text{Em 12,00 mL: } [Ag^+] = \frac{(2{,}00\ \text{mL})(0{,}200\ \text{M})}{52{,}0\ \text{mL}}$$
$$= 7{,}7 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

(d) Em 0,10 mL:
$$E = 0{,}558 + (0{,}059\ 16)\log[Ag^+]$$
$$E = 0{,}558 + (0{,}059\ 16)\log(3{,}6 \times 10^{-9}) = 0{,}059\ \text{V}$$
De uma forma semelhante, encontramos os seguintes resultados:

mL de $AgNO_3$	E(V)	mL	E
0,10	0,059	9,90	0,182
2,50	0,067	10,00	0,270
5,00	0,079	10,10	0,357
7,50	0,099	12,00	0,433

15-B. O Cl^- se difunde no $NaNO_3$, e o NO_3^- se difunde no NaCl. A mobilidade do Cl^- é maior que a do NO_3^-, então a região do NaCl é empobrecida de Cl^- mais rapidamente que a região do $NaNO_3$ fica empobrecida de NO_3^-. O lado do $NaNO_3$ torna-se negativo, e o lado do NaCl torna-se positivo.

15-C. **(a)** $E = \frac{0{,}059\ 16}{n}\log\left(\frac{[NH_4^+]_{externo}}{[NH_4^+]_{interno}}\right)$, onde $n = +1$. A concentração $[NH_4^+]_{interno}$ é fixa. Se a $[NH_4^+]_{externo}$ aumenta por um fator de 10, então E aumenta em (0,059 16/1) log 10 = 0,059 16 V.

Eletrodo de fluoreto: $E = \frac{0{,}059\ 16}{n}\log\left(\frac{[F^-]_{externo}}{[F^-]_{interno}}\right)$, onde $n = -1$. Se $[F^-]_{externo}$ aumenta por um fator de 10, E muda em (–0,059 16) log 10 = –0,059 16 V.

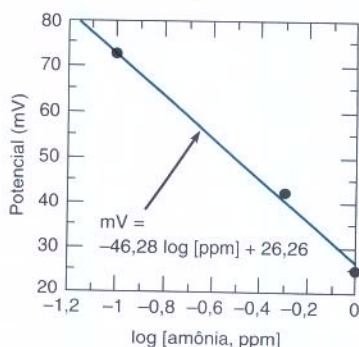
Eletrodo de sulfeto, $E = \frac{0{,}059\ 16}{n}\log\left(\frac{[S^{2-}]_{externo}}{[S^{2-}]_{interno}}\right)$, onde $n = -1$. Se $[S^{2-}]_{externo}$ aumenta por um fator de 10, E muda em (–0,059 16/2) log 10 = –0,029 58 V.

(b) É necessário um *cátion* hidrofóbico na membrana para balancear a carga do $L(CO_3^{2-})(H_2O)$ e reter o $L(CO_3^{2-})(H_2O)$ na membrana.

15-D. (a) Há incerteza no pH de tampões-padrão, potencial de junção, erro alcalino ou ácido em valores extremos de pH, e tempo de equilíbrio para o eletrodo.

(b) (4,63)(0,59 16 V) = 0,274 V.

(c) O Na^+ compete com o H^+ por sítios de troca catiônica na superfície do vidro. O vidro responde como se algum H^+ estivesse presente, e o pH aparente é inferior ao pH real.

15-E. (a)

(b) Inserindo os valores experimentais de potencial na equação da curva de calibração em (a), obtém-se

$$106 = -46{,}28 \log[\text{ppm}] + 26{,}26$$
$$\Rightarrow [\text{ppm}] = 0{,}019 \text{ ppm}$$
$$115 = -46{,}28 \log[\text{ppm}] + 26{,}26$$
$$\Rightarrow [\text{ppm}] = 0{,}012 \text{ ppm}$$

(Observe que os valores desconhecidos ficam além dos pontos de calibração, o que não é boa prática. Seria melhor obter pontos de calibração em uma concentração inferior de forma a incluir a faixa inteira de pontos desconhecidos.)

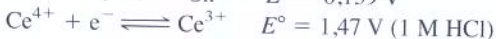
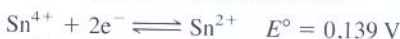
(c) $56 = -46{,}28 \log[\text{ppm}] + 26{,}26 \Rightarrow [\text{ppm}] = 0{,}23$ ppm

Capítulo 16

16-A. Reação de titulação

$$Sn^{2+} + 2Ce^{4+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Ce^{3+} \qquad V_e = 10{,}0 \text{ mL}$$

Meia reação do eletrodo indicador:

$$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+} \qquad E° = 0{,}139 \text{ V}$$
$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E° = 1{,}47 \text{ V (1 M HCl)}$$

Equação de Nernst do eletrodo indicador:

$$E_+ = 0{,}139 - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]} \qquad \text{(A)}$$

$$E_+ = 1{,}47 - 0{,}059\,16\log\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \qquad \text{(B)}$$

Cálculos representativos:

Em 0,100 mL: a razão $[Sn^{2+}]/[Sn^{4+}]$ é 9,90/0,100.

$$E_+ = 0{,}139 - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]}$$
$$= 0{,}139 - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\frac{9{,}90}{0{,}100} = 0{,}080 \text{ V}$$
$$E = E_+ - E_- = 0{,}080 - 0{,}241 = -0{,}161 \text{ V}$$

Em 10,00 mL: para somar as equações A e B, o fator na frente do termo logarítmico precisa ser o mesmo em ambos. Portanto, multiplicamos a equação A por 2 antes de efetuar a soma:

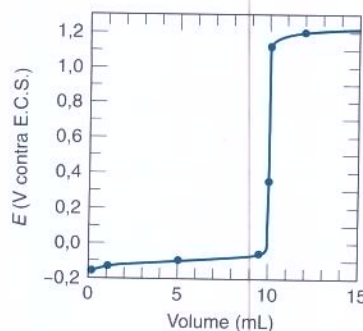
$$2E_+ = 2(0{,}139) - 0{,}059\,16\log\frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]}$$
$$E_+ = 1{,}47 - 0{,}059\,16\log\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$
$$3E_+ = 1{,}748 - 0{,}059\,16\log\frac{[Sn^{2+}][Ce^{3+}]}{[Sn^{4+}][Ce^{4+}]} \qquad \text{(C)}$$

No ponto de equivalência, $[Ce^{3+}] = 2[Sn^{4+}]$ e $[Ce^{4+}] = 2[Sn^{2+}]$. Inserem-se essas igualdades na Equação C, o que faz com que o termo logarítmico se torne 0.

Portanto, $3E_+ = 1{,}748$ e $E_+ = 0{,}583$ V.

$E = E_+ - E_- = 0{,}583 - 0{,}241 = 0{,}342$ V

Em 10,10 mL: a razão $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$ é 10,00/0,10

$$E_+ = 1{,}47 - 0{,}059\,16\log\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$
$$E_+ = 1{,}47 - 0{,}059\,16\log\frac{10{,}00}{0{,}10} = 1{,}35_2 \text{ V}$$
$$E = E_+ - E_- = 1{,}35_2 - 0{,}241 = 1{,}11 \text{ V}$$

mL	E (V)	mL	E (V)	mL	E (V)
0,100	−0,161	9,50	−0,064	10,10	1,11
1,00	−0,130	10,00	0,342	12,00	1,19
5,00	−0,102				

16-B. $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-} \qquad E° = 0{,}356$ V

$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+ \qquad E° = 0{,}77$ V (em 1 M de HCl)

O ponto final ficará entre 0,356 e 0,77 V. O azul de metileno, com $E° = 0{,}53$ V, é o mais próximo ao ponto mediano da parte íngreme da curva de titulação. A mudança de cor seria de azul para incolor.

16-C. (a) 50,00 mL contêm exatamente 1/10 do KIO_3 = 0,102 2 g = 0,477 5_7 mmol de KIO_3. Cada mol de iodato produz 3 mol de triiodeto, então, $I_3^- = 3(0{,}477\,5_7) = 1{,}432_7$ mmol.

(b) Dois mols de tiossulfato reagem com um mol de I_3^-. Portanto, deve ter ocorrido $2(1{,}432_7) = 2{,}865_4$ mmol de tiossulfato em 37,66 mL, então a concentração é $(2{,}865_4$ mmol$)/(36{,}66$ mL$) = 0{,}076\,08_7$ M.

(c) 50,00 mL de KIO_3 produzem $1{,}432_7$ mmol de I_3^-. O I_3^- que não reagiu requer 14,22 mL de tiossulfato de sódio = (14,22 mL)(0,076 08_7 M) = $1{,}082_0$ mmol, que reage com $\frac{1}{2}(1{,}082_0$ mmol$) = 0{,}541_0$ mmol de I_3^-. O ácido ascórbico deve ter consumido a diferença = $1{,}432_7 - 0{,}541_0 = 0{,}891_7$ mmol de I_3^-. Cada mol de ácido ascórbico consome um mol de I_3^-, então o número de mols de ácido ascórbico = $0{,}891_7$ mmol, que tem uma massa de $(0{,}891_7 \times 10^{-3}$ mol$) = 0{,}157_1$ g. O ácido ascórbico na amostra = $100 \times (0{,}157_1$ g$)/(1{,}223$ g$) = 12{,}8\%$ em massa.

Capítulo 17

17-A. **(a)** Anodo: $Fe + 8OH^- \rightarrow FeO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^-$

(b) $4FeO_4^{2-} + 3S^{2-} + 11{,}5H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3(s) + 1{,}5S_2O_3^{2-} + 11OH^-$

(c) A reação do anodo produz $6e^-$ para cada FeO_4^{2-}. A reação com o sulfeto requer $4FeO_4^{2-}$ para consumir o $3S^{2-}$.

$$\left(\frac{6e^-}{FeO_4^{2-}}\right)\left(\frac{4FeO_4^{2-}}{3S^{2-}}\right) = \frac{8e^-}{S^{2-}}$$

A corrente fornece

$$\frac{(16{,}0\ C/s)(3\ 600\ s)}{96\ 485\ C/mol} = 0{,}597\ mmol\ e^-$$

que reagirá com

$$\frac{0{,}597\ mol\ e^-}{8\ mol\ e^-/mol\ S^{2-}} = 0{,}074\ 6\ mol\ S^{2-}$$

(d) $$\frac{0{,}074\ 6\ mol\ S^{2-}}{0{,}010\ 0\ mol\ S^{2-}/L} = 7{,}46\ L$$

17-B. **(a)** O monitor de glicose tem uma tira de teste com dois eletrodos indicadores de carbono e um eletrodo de referência de prata-cloreto de prata. O eletrodo indicador 1 é revestido com a glicose oxidase e um mediador. Quando uma gota de sangue é colocada sobre a tira de teste a glicose do sangue é oxidada próximo do eletrodo indicador 1 pelo mediador em lactona glicônica, e o mediador é reduzido. A enzima glicose oxidase catalisa a oxidação. O mediador reduzido é reoxidado no eletrodo indicador, cujo potencial é mantido em +0,2 V em relação ao eletrodo de referência de Ag|AgCl. A corrente elétrica entre o eletrodo indicador 1 e o eletrodo de referência é proporcional à velocidade de oxidação do mediador, que é proporcional à concentração da glicose mais qualquer espécie interferente no sangue. O eletrodo indicador 2 possui mediador, mas nenhuma glicose oxidase. A corrente medida entre o eletrodo indicador 2 e o eletrodo de referência é proporcional à concentração da espécie interferente no sangue. A diferença entre as duas correntes é proporcional à concentração da glicose no sangue.

(b) Na ausência de um mediador a velocidade de oxidação da glicose depende da concentração de O_2 no sangue. Se $[O_2]$ é baixa, a corrente será baixa e o monitor dará uma leitura baixa incorreta para a concentração da glicose. Um mediador, tal como o 1,1´-dimetilferroceno, substitui o O_2 na oxidação da glicose, sendo subsequentemente reduzido no eletrodo indicador. A concentração do mediador é constante e alta o suficiente para que as variações da corrente do eletrodo sejam devidas principalmente às variações da concentração da glicose. Além disso, diminuir o potencial do eletrodo para oxidação do mediador reduz a possível interferência de outra espécie no sangue.

17-C. Veja a solução para 5-C.

17-D. **(a)** A corrente faradaica provém das reações redox no eletrodo. É o que estamos tentando medir. A corrente capacitiva vem do fluxo de íons na direção do eletrodo ou se afastando dele à medida que os elétrons fluem para dentro ou para fora do eletrodo, quando é aplicada um salto de potencial. A corrente capacitiva não é relacionada a quaisquer reações eletroquímicas.

(b) A corrente capacitiva decai mais rapidamente do que a corrente faradaica após um salto de potencial. Esperando 1 s após o salto antes de medir a corrente, observamos que a corrente capacitiva decaiu em grande parte e ainda existe uma corrente faradaica significativa.

(c) A polarografia de onda quadrada é muito mais rápida do que outras formas de polarografia. Ela dá um sinal amplificado porque a corrente é medida a partir da redução e da oxidação do analito em cada ciclo. A forma do sinal (pico) permite melhor resolução de sinais vizinhos.

(d) Em voltametria de redissolução anódica o analito é reduzido e concentrado no eletrodo de trabalho em um potencial controlado para um tempo constante. O potencial é, então, aumentado em uma direção positiva para reoxidar o analito, durante o que a corrente é medida. A altura da onda de oxidação é proporcional à concentração do analito. A redissolução é a técnica de polarografia mais sensível, pois o analito é concentrado a partir de uma solução diluída. Quanto maior o período de concentração, mais sensível é a análise.

Capítulo 18

18-A. **(a)** $\nu = c/\lambda = (2{,}998 \times 10^8\ m/s)/(100 \times 10^{-9}\ m)$
$= 2{,}998 \times 10^{15}\ s^{-1} = 2{,}998 \times 10^{15}\ Hz$

$\tilde{\nu} = 1/\lambda = 1/(100 \times 10^{-9}\ m) = 10^7\ m^{-1}$

$$(10^7\ m^{-1})\left(\frac{1\ m}{100\ cm}\right) = 10^5\ cm^{-1}$$

$E = h\nu = (6{,}626\ 2 \times 10^{-34}\ J \cdot s)(2{,}998 \times 10^{15}\ s^{-1})$
$= 1{,}986 \times 10^{-18}\ J$

$(1{,}986 \times 10^{-18}\ J/fóton)(6{,}022 \times 10^{23}\ fótons/mol)$
$= 1\ 196\ kJ/mol$

(b), (c), (d) são feitos de maneira análoga:

λ	ν (Hz)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	E (kJ/mol)	Região espectral	Processo molecular
100 nm	$2{,}998 \times 10^{15}$	10^5	$1{,}196 \times 10^3$	ultravioleta	excitação eletrônica
500 nm	$5{,}996 \times 10^{14}$	2×10^4	239,3	visível	excitação eletrônica
10 μm	$2{,}998 \times 10^{13}$	1 000	11,96	infravermelho	vibração molecular
1 cm	$2{,}998 \times 10^{10}$	1	0,011 96	micro-ondas	rotação molecular

18-B. **(a)** $A = \varepsilon bc = (1{,}05 \times 10^3\ M^{-1}\ cm^{-1})(1{,}00\ cm)(2{,}33 \times 10^{-4}\ M) = 0{,}245$

(b) $T = 10^{-A} = 0{,}569 = 56{,}9\%$

(c) Duplicar b duplicará $A \Rightarrow A = 0{,}489 \Rightarrow T = 10^{-A} = 32{,}4\%$

(d) Dobrar c também dobra $A \Rightarrow A = 0{,}489 \Rightarrow T = 10^{-A} = 32{,}4\%$

(e) $A = \varepsilon bc = (2{,}10 \times 10^3\ M^{-1}\ cm^{-1})(1{,}00\ cm)(2{,}33 \times 10^{-4}\ M) = 0{,}489$

(f)

Curva	Pico de absorção (nm)	Cor prevista (Tabela 18-1)	Cor observada
A	760	verde	verde
B	700	verde	verde-azulado
C	600	azul	azul
D	530	violeta	violeta
E	500	vermelho ou vermelho-púrpura	vermelho
F	410	amarelo-esverdeado	amarelo

18-C. (a) Não toque a cubeta com seus dedos. Lave a cubeta tão logo tenha terminado de usá-la e drene fora a água de enxágue. Use cubetas combinadas. Coloque a cubeta no instrumento com a mesma orientação a cada vez. Cubra a cubeta para evitar evaporação e manter a poeira fora.

(b) Se a absorbância é alta demais, pouquíssima luz chega ao detector para medição exata. Se a absorbância é baixa demais, há pouquíssima diferença entre amostra e referência para medição exata.

18-D. (a)
$$\varepsilon = \frac{A}{cb} = \frac{0{,}267 - 0{,}019}{(3{,}15 \times 10^{-6}\ \text{M})(1{,}000\ \text{cm})} = 7{,}87 \times 10^{4}\ \text{M}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$$

(b)
$$c = \frac{A}{\varepsilon b} = \frac{0{,}175 - 0{,}019}{(7{,}87 \times 10^{4}\ \text{M}^{-1}\ \text{cm}^{-1})(1{,}00\ \text{cm})} = 1{,}98 \times 10^{-6}\ \text{M}$$

Capítulo 19

19-A. A fonte contém uma lâmpada visível e uma lâmpada ultravioleta, mas apenas uma delas é utilizada de cada vez. A rede de difração 1 seleciona uma faixa limitada de comprimentos de onda para sair da fonte. No monocromador, a rede de difração 2 é o elemento principal que seleciona o comprimento de onda para chegar à fenda de saída. A largura da fenda de saída determina a largura de uma faixa de comprimentos de onda que sai do monocromador. O alternador de feixe é um espelho que dirige alternadamente a luz monocromática através da cubeta da amostra ou da cubeta de referência no compartimento da amostra. O alternador de feixe depois do compartimento de amostra dirige a luz de cada uma das trajetórias até o detector, que é um tubo fotomultiplicador.

19-B. (a) Usamos as Equações 19-5 com $b = 0{,}100$ cm:

$$D = b(\varepsilon'_X\,\varepsilon''_Y - \varepsilon'_Y\,\varepsilon''_X)$$
$$= (0{,}100)[(720)(274) - (212)(479)]$$
$$= 9{,}57_3 \times 10^{3}\ (\text{as unidades são M}^{-2}\ \text{cm}^{-1})$$

$$[\text{X}] = \frac{1}{D}(A'\varepsilon''_Y - A''\varepsilon'_Y) = \frac{(0{,}233)(274) - (0{,}200)(212)}{9{,}57_3 \times 10^{3}} = 2{,}24\ \text{mM}$$

$$[\text{Y}] = \frac{1}{D}(A''\varepsilon'_X - A'\varepsilon''_X) = \frac{(0{,}200)(720) - (0{,}233)(479)}{9{,}57_3 \times 10^{3}} = 3{,}38\ \text{mM}$$

(b) Ainda haveria um ponto isosbéstico a 465 nm, porque $\varepsilon^{465}_{\text{HIn}} = \varepsilon^{465}_{\text{In}^-}$.

19-C. (a) $(163 \times 10^{-6}\ \text{L})(1{,}43 \times 10^{-3}\ \text{M de Fe(III)}) = 2{,}33 \times 10^{-7}$ mol de Fe(III)

(b) $1{,}17 \times 10^{-7}$ mol de apotransferrina$/2{,}00 \times 10^{-3}\ \text{L} \Rightarrow 5{,}83 \times 10^{-5}$ M de apotransferrina

(c) Antes do ponto de transferência, todo o Fe(III) adicionado liga-se à proteína formando um complexo vermelho, cuja absorvância é mostrada na figura. Após o ponto de equivalência não há quaisquer sítios de ligação proteica disponíveis. O ligeiro aumento da absorvância provém da cor do reagente de ferro no titulante.

19-D. (a) Em transições eletrônicas a energia é absorvida ou liberada quando a distribuição de elétrons em uma molécula é alterada. Em transições vibracionais a amplitude das vibrações aumenta ou diminui. Uma transição rotacional faz com que a molécula gire mais rápida ou mais lentamente.

(b) Uma molécula em um estado excitado pode colidir com outras moléculas ou transferir energia cinética sem emitir um fóton. A molécula que absorve a energia na colisão termina se movendo mais rapidamente ou vibrando com maior amplitude, ou girando mais rapidamente.

(c) A fluorescência é uma transição de um estado eletrônico de singleto excitado para o estado de singleto fundamental. A fosforescência é uma transição do estado de tripleto excitado para o estado de singleto fundamental. A fluorescência tem uma energia maior do que a fosforescência, e a fluorescência ocorre mais rápido do que a fosforescência.

(d) A fluorescência envolve um conjunto de transições opostas àquelas da absorção. Em vez de ir do estado vibracional fundamental de S_0 para vários estados de S_1, como na absorção, a fluorescência leva uma molécula do estado vibracional fundamental de S_1 para vários estados de S_0. A absorção tem uma série de picos desde λ_0 até a energia superior. A fluorescência tem uma série de picos que vão desde λ_0 até a energia inferior.

(e) A fotoquímica é a quebra de ligações químicas iniciadas pela absorção de um fóton. A quimiluminescência é a emissão de luz como resultado de uma reação química.

19-E. (a) Em baixa concentração, a fluorescência é proporcional à concentração do analito. À medida que a concentração aumenta as moléculas não excitadas das vizinhanças absorvem parte da fluorescência antes que ela deixe a cubeta. Alguns vizinhos excitados retornam ao estado fundamental por emissão de calor, em vez de luz. Portanto, a fluorescência fica menos eficiente à medida que a concentração aumenta. Ocasionalmente é alcançado um ponto no qual a autoabsorção é tão provável que o maior aumento da concentração do analito diminui a fluorescência.

(b) Cada molécula de analito ligada ao anticorpo 1 também se liga a uma molécula do anticorpo 2 que está ligada a uma molécula de enzima. Cada molécula de enzima catalisa muitos ciclos de reação nos quais é criado um produto colorido ou fluorescente. Assim sendo, cada molécula de analito resulta em muitas moléculas-produto.

Capítulo 20

20-A. Em espectroscopia de absorção atômica a luz de uma frequência específica é passada por uma chama que contém átomos livres. A absorvância da luz é medida e é proporcional à concentração dos átomos. Em espectroscopia de emissão atômica não é usada nenhuma lâmpada. É medida a intensidade da luz emitida por átomos excitados na chama, e ela é proporcional à concentração dos átomos.

20-B. (a) Os átomos em um forno ficam confinados em um pequeno volume por um tempo relativamente longo. O limite de detecção é curto, porque a concentração de átomos na fase gasosa é relativamente elevada. Não é necessário um grande

volume de amostra, pois os átomos gasosos não escapam rapidamente do forno. Em uma chama ou plasma o volume da fase gasosa é relativamente grande, então a concentração de átomos é relativamente baixa. É necessária uma grande parte da amostra, porque os átomos estão se movendo rapidamente através da chama ou plasma e escapando de lá.

(b) Para uma massa corpórea de 55 kg, a ingestão semanal tolerável de estanho é (14 mg de Sn/kg de massa corpórea)(55 kg) = 770 mg. Um quilograma de suco de tomate contém 241 mg de Sn, então o número de quilogramas de suco de tomate que contêm 770 mg é (770 mg)/(241 mg/kg) = 3,2 kg.

20-C. **(a)** Primeiramente, determinamos a frequência da luz:

$$\nu = c/\lambda = (2{,}998 \times 10^8 \text{ m/s})/(400 \times 10^{-9} \text{ m}) = 7{,}495 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{energia} = h\nu = (6{,}626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times (7{,}495 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}) = 4{,}966 \times 10^{-19} \text{ J}$$

(b)
$$\frac{N^*}{N_0} = \left(\frac{g^*}{g_0}\right) e^{-\Delta E/kT} = \left(\frac{1}{1}\right) e^{-(4{,}966 \times 10^{-19}\text{ J})/[(1{,}381 \times 10^{-23}\text{ J/K})(2\,500\text{ K})]} = 5{,}7 \times 10^{-7}$$

20-D. *Absorção* é medida na presença e na ausência de um forte campo magnético. O efeito Zeeman divide o pico de absorção do analito quando é aplicado um campo magnético, e pouquíssima luz é absorvida no comprimento de onda da lâmpada de catodo oco. A diferença entre absorção com e sem o campo magnético é devida ao analito. *Emissão* é medida no comprimento de onda do pico e na linha base vizinha em comprimentos de onda ligeiramente menores e maiores. A emissão devida ao analito é a emissão do pico menos a intensidade média na linha base de duas medidas fora do comprimento de onda do pico.

20-E. **(a)** A *interferência espectral* surge da sobreposição de curvas de absorção ou emissão do analito com absorções ou emissões de outros elementos ou moléculas na amostra ou na chama.

(b) A *interferência química* é causada por qualquer substância que diminui a extensão de atomização do analito.

(c) A *interferência de ionização* é uma redução da concentração de átomos livres por ionização dos átomos.

(d) O La^{3+} age como agente de liberação porque reage preferencialmente com o PO_4^{3-} e libera o Pb^{2+}.

20-F. Os seis picos que vemos para o Hg correspondem aos seis isótopos naturais em suas abundâncias relativas. Por exemplo, o ^{202}Hg é mais abundante e o ^{200}Hg é o segundo mais abundante. Vemos somente três dos quatro isótopos do Pb, porque o ^{204}Pb tem apenas 1,4% de abundância e fica oculto sob o ^{204}Hg. A coincidência entre o ^{204}Hg e o ^{204}Pb é um exemplo de interferência isobárica. Existem lacunas nas massas 203 e 205 porque nem o Hg nem o Pb possuem isótopos com essas massas.

Capítulo 21

21-A. 1-C, 2-D, 3-A, 4-E, 5-B

21-B. Sua resposta de **(a)** será diferente da minha, pois a minha foi medida em uma figura maior que a do seu livro-texto. Todavia, suas respostas de **(b)** até **(e)** deverão ser iguais às minhas.

(a) t_r: octano, 200 unidades; nonano, 260 unidades
w: octano, 40 unidades; nonano, 52 unidades

(b) octano: $N = \frac{5{,}55\,(200)^2}{(40)^2} = 139$

nonano: $N = \frac{5{,}55\,(260)^2}{(52)^2} = 139$

(c) octano: $H = L/N = (1{,}00 \text{ m}/139) = 7{,}2 \text{ mm}$
nonano: $H = (1{,}00 \text{ m}/139) = 7{,}2 \text{ mm}$

(d) resolução $= \frac{\Delta t_r}{w_{méd}} = \frac{260 - 200}{\frac{1}{2}(40 + 52)} = 1{,}30$

(e)
$$\frac{\text{carga grande}}{\text{carga pequena}} = \left(\frac{\text{raio da coluna grande}}{\text{raio da coluna pequena}}\right)^2$$

$$\frac{27{,}0 \text{ mg}}{3{,}0 \text{ mg}} = \left(\frac{\text{raio da coluna grande}}{2{,}0 \text{ mm}}\right)^2 \Rightarrow$$

raio da coluna grande = 6,0 mm

diâmetro da coluna grande = 12,0 mm

A vazão deverá ser proporcional à área transversal da coluna, que é proporcional ao quadrado do raio.

$$\frac{\text{vazão da coluna grande}}{\text{vazão da coluna pequena}} = \left(\frac{\text{raio da coluna grande}}{\text{raio da coluna pequena}}\right)^2 = \left(\frac{6{,}0 \text{ mm}}{2{,}0 \text{ mm}}\right)^2 = 9{,}0$$

Se a vazão da coluna pequena for 7,0 mL/min, a vazão da coluna grande deverá ser (9,0)(7,0 mL/min) = 63 mL/min.

21-C. **(a)** As moléculas na fase gasosa movem-se mais rápido do que as moléculas no líquido. Portanto, a difusão longitudinal na fase gasosa é mais rápida do que a difusão longitudinal na fase líquida, então o alargamento de banda por esse mecanismo é mais rápido em cromatografia gasosa do que em cromatografia líquida.

(b) (**i**) A vazão ótima dá a altura mínima do prato (23 cm/s para o He). (**ii**) Quando o escoamento é rápido demais não há tempo adequado para o soluto se equilibrar entre as fases à medida que a fase móvel passa pela fase estacionária. Isso também alarga a banda. (**iii**) Quando o escoamento é lento demais a altura do prato aumenta (isto é, o alargamento da banda fica pior), porque o soluto passa um tempo longo na coluna e é alargado pela difusão longitudinal.

(c) Não há alargamento por trajetórias de escoamento múltiplas em uma coluna capilar.

(d) Quanto mais comprida a coluna, melhor a resolução. Podemos utilizar uma coluna capilar mais comprida do que uma coluna empacotada, porque as partículas na coluna empacotada resistem ao escoamento e exigem pressões elevadas para alta velocidade de escoamento.

21-D. **(a)** Em um cromatograma reconstituído a partir de todos os íons, o espectrômetro de massas é configurado para responder a uma ampla faixa de valores de m/z. Qualquer composto eluído da coluna dará um sinal espectral de massa, então todos os compostos são observados no cromatograma. No cromatograma de íon selecionado o espectrômetro é configurado para responder a apenas um valor (ou, talvez, poucos valores) de m/z. Somente os compostos que produzem íons com o valor configurado de m/z são observados. O cromatograma de íon selecionado tem uma razão de sinal para ruído mais alta do que a do cromatograma reconstituído a partir de todos os íons porque é gasto mais tempo na coleta de dados para o valor escolhido de m/z.

(b) O espectrômetro de massa é configurado para responder a somente m/z 413 no traço h. Antes da eluição da noscapina nenhum dos componentes da mistura produz íons com m/z 413. O cromatograma não tem picos até a noscapina ser eluída. Ainda que seis outros componentes sejam eluídos e a acetilcodeína sobreponha parcialmente a noscapina, apenas a noscapina é observada.

21-E. A massa par do íon molecular a *m/z* 194 nos diz que existe um número par de átomos de N. A razão entre as intensidades (M + 1)/M = 8,8% sugere que o número de átomos de C é 8,8%/1,1% = 8. As fórmulas com 8 átomos de C, um número par de átomos de N e uma massa nominal de 194 são $C_8H_2O_6$, $C_8H_{18}O_5$, $C_8H_6O_4N_2$, $C_8H_{22}O_3N_2$, $C_8H_{10}O_2N_4$, $C_8H_{26}ON_4$ e $C_8H_{14}N_6$. No entanto, não há estruturas possíveis que você possa desenhar para o $C_8H_{22}O_3N_2$ ou o $C_8H_{26}ON_4$ se o C faz 4 ligações, o H faz 1 ligação, o O faz 2 ligações e o N faz 3 ligações. Existem átomos de H demais nessas duas fórmulas.

Capítulo 22

22-A. **(a)** Os solutos de baixo ponto de ebulição são bem separados em baixa temperatura, e a retenção de solutos de alto ponto de ebulição é reduzida a um tempo razoável em temperatura elevada.

(b) Uma coluna capilar dá resolução superior a uma coluna empacotada. Quanto mais estreita a coluna, maior a resolução que pode ser alcançada. Uma coluna empacotada pode receber muito mais amostra do que uma coluna capilar, o que é crítico para as separações preparatórias, em que estamos tentando isolar certa quantidade dos componentes separados.

(c) A difusão do soluto em H_2 e He é mais rápida que em N_2. Portanto, o equilíbrio do soluto entre a fase móvel e a fase estacionária é mais rápido. A coluna pode ser operada mais rapidamente sem alargamento excessivo a partir da velocidade finita de transferência de massa entre as fases móvel e estacionária.

(d) A injeção com divisão de fluxo é o modo habitual para colunas capilares. A injeção sem divisão de fluxo é útil para análise de traços e quantitativa. A injeção direta na coluna é útil para solutos termicamente sensíveis que poderiam se decompor durante uma injeção a alta temperatura.

(e) **(i)** átomos de carbono que contêm átomos de hidrogênio; **(ii)** todos os analitos; **(iii)** moléculas com halogênios, C=O conjugado, CN, NO_2; **(iv)** P e S; **(v)** S; **(vi)** todos os analitos.

(f) Um *cromatograma reconstituído a partir de todos os íons* é criado pelo somatório de todas as intensidades iônicas (acima de um valor selecionado de *m/z*) em cada espectro de massa a cada intervalo de tempo em um experimento de cromatografia. A técnica responde a essencialmente tudo que é eluído da coluna, e não tem mesmo qualquer seletividade. No *monitoramento seletivo de íons* são monitoradas as intensidades em apenas um ou poucos valores de *m/z*. Somente espécies com íons naqueles valores de *m/z* são detectadas, então a seletividade é muito maior do que a do cromatograma reconstruído a partir de todos os íons. O sinal é aumentado porque os íons são coletados a cada *m/z* por um tempo maior do que seria permitido se o espectro inteiro estivesse sendo varrido. O ruído é diminuído porque outros eluatos têm menor probabilidade de contribuir com intensidade de sinal no valor selecionado de *m/z*.

O *monitoramento seletivo de reações* é mais seletivo. Um íon proveniente do primeiro separador de massas é passado através de uma célula de colisão, onde se fragmenta em íons produto que são separados por um segundo separador de massas. As intensidades de um ou poucos desses íons produzidos são representadas graficamente como uma função do tempo de eluição. A seletividade é alta, porque poucas espécies vindas da coluna produzem o primeiro íon selecionado e um número ainda menor se quebra nos mesmos fragmentos na célula de colisão. Essa técnica é tão seletiva que pode transformar uma fraca separação cromatográfica em uma determinação altamente específica de um componente sem praticamente qualquer interferência.

22-B. O solvente está competindo com o soluto por sítios de adsorção. A força da interação solvente-adsorvente é independente do soluto.

22-C. **(a)** Em cromatografia de fase normal, a fase estacionária é mais polar do que a fase móvel. Em cromatografia de fase reversa, a fase estacionária é menos polar do que a fase móvel.

(b) Em eluição isocrática a composição do eluente é constante. Em eluição com gradiente a composição do eluente é alterada — geralmente de forma contínua — de baixa força do eluente para alta força do eluente.

(c) Em cromatografia de fase normal o solvente polar tem que competir com o analito por sítios polares na fase estacionária. Quanto mais polar o solvente, melhor ele se liga à fase estacionária e maior sua capacidade de deslocar o analito da fase estacionária.

(d) Em cromatografia de fase reversa o analito apolar adere à fase estacionária apolar. Um solvente polar não compete com o analito por sítios apolares na fase estacionária. Tornar o solvente menos polar dá a ele maior capacidade de deslocar o analito da fase estacionária.

(e) Uma pré-coluna é uma pequena coluna descartável que contém a mesma fase estacionária da coluna principal. Amostra e solvente passam pela pré-coluna primeiro. Quaisquer impurezas irreversivelmente ligadas aderem à pré-coluna, a qual é evidentemente descartada. Essa pré-coluna evita que refugos fiquem irreversivelmente ligados à coluna principal (que é cara) e ocasionalmente a estraguem.

(f) A eletronebulização introduz íons da fase solução na fase gasosa. A ionização química à pressão atmosférica produz novos íons.

22-D. **(a)** Os analitos são liberados dentro da coluna de cromatografia por um longo período de tempo (possivelmente muitos minutos), vindos da fibra aquecida ou do tubo de absorção aquecido. Se os analitos não fossem aprisionados a frio na coluna antes da cromatografia eles seriam eluídos em faixas extremamente largas de picos agudos.

(b) A extração da fase sólida utiliza uma coluna curta que contém uma fase estacionária cromatográfica. A coluna realiza separações brutas de um tipo de analito de outros tipos de analito (por exemplo, separação de analitos apolares de polares). O grande tamanho das partículas permite que a amostra escoe através da coluna de extração em fase sólida sem aplicar alta pressão. Em cromatografia o tamanho pequeno de uma partícula aumenta a eficiência de separação, mas é necessária uma alta pressão para forçar o solvente pela coluna.

(c) Na análise de esteroides na urina a coluna de extração em fase sólida retém os solutos relativamente apolares da urina e permite que todo o resto, tais como moléculas polares e sais, passem por ela. Quando a coluna de extração em fase sólida é lavada com um solvente apolar os esteroides são eluídos e podem ser concentrados em um pequeno volume para aplicação à coluna de CLAR. As moléculas polares e os sais da urina foram removidos na purificação da amostra e não são aplicados à coluna de CLAR.

(d) A massa nominal do cloranfenicol, $C_{11}H_{12}N_2O_5Cl_2$, é $11 \times 12 + 12 \times 1 + 2 \times 14 + 5 \times 16 + 2 \times 35 = 322$. O pico básico a *m/e* 321 deve ser $[M - H]^-$, que é $[C_{11}H_{11}N_2O_5{}^{35}Cl_2]^-$. O íon 60% abundante em *m/e* 323 é o $[C_{11}H_{11}N_2O_5{}^{35}Cl^{37}Cl]^-$.

Capítulo 23

23-A. (a) A água deionizada é passada por colunas de troca iônica para converter cátions em H^+ e ânions em OH^-, produzindo H_2O. As impurezas não iônicas (tais como compostos orgânicos neutros) não são removidas por esse processo.

(b) A eluição com gradiente com aumento da concentração de H^+ é necessária para deslocar da coluna cátions cada vez mais fortemente ligados.

(c) Os cátions provenientes de um grande volume de água são coletados em uma pequena coluna de troca iônica e, então, eluídos em um pequeno volume de ácido concentrado. Se o ácido não fosse muito puro, impurezas no ácido poderiam ser maiores do que a concentração das espécies traço coletadas do grande volume de água.

23-B. (a) O separador é uma coluna que separa íons por troca iônica. O supressor troca o contraíon para reduzir a condutividade do eluente e permitir que analitos sejam detectados por sua condutividade elétrica.

(b) O X^- (ânion do analito), Na^+ e Na_2CO_3 vindos da coluna separadora entram no supressor. O anodo gera $2H^+ + \frac{1}{2}O_2$ para cada $2e^-$ que flui entre o anodo e o catodo. O catodo gera $H_2 + 2OH^-$ para cada $2e^-$. Os $2H^+$ do anodo se difundem na membrana de troca catiônica e reagem com o Na_2CO_3 gerando $H_2CO_3 + 2Na^+$. Os $2Na^+$ do supressor se difundem na membrana de troca catiônica para o catodo para compensar a carga do $2OH^-$ gerado no catodo. As membranas de troca catiônica permitem que os cátions se difundam entre os eletrodos e o supressor, mas retêm o ânion do analito, X^-. As membranas de troca aniônica não funcionam para cromatografia de ânions.

23-C. (a) volume total = $\pi(0{,}80\ \text{cm})^2(20{,}0\ \text{cm}) = 40{,}2$ mL

(b) Se o volume vazio (= volume da fase móvel excluída do gel) é 18,2 mL, a fase estacionária mais seu solvente excluído devem ocupar 40,2 – 18,2 = 22,0 mL.

(c) Se os poros ocupam 60% do volume da fase estacionária, o volume de poros é (0,600)(22,0 mL) = 13,2 mL. Grandes moléculas excluídas dos poros são eluídas no volume vazio de x = 18,2 mL. As moléculas menores (que podem entrar em todos os poros) são eluídas em um volume de y = 18,2 + 13,2 = 31,4 mL. (De fato, geralmente existe alguma adsorção de solutos na fase estacionária, então os volumes de retenção em colunas reais podem ser maiores que 31,4 mL.)

23-D. (a) diâmetro de 25 μm:

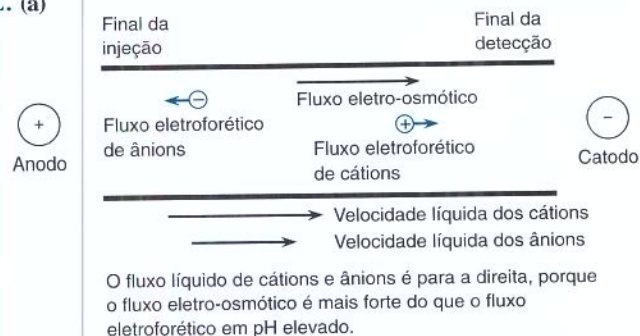
$$\begin{aligned}\text{volume} &= \pi r^2 \times \text{comprimento}\\ &= \pi(12{,}5 \times 10^{-6}\ \text{m})^2(5 \times 10^{-3}\ \text{m})\\ &= 2{,}5 \times 10^{-12}\ \text{m}^3\end{aligned}$$

$$(2{,}5 \times 10^{-12}\ \text{m}^3)\left(\frac{1\ \text{L}}{10^{-3}\ \text{m}^3}\right) = 2{,}5 \times 10^{-9}\ \text{L} = 2{,}5\ \text{nL}$$

diâmetro de 50 μm:
volume = $\pi(25 \times 10^{-6}\ \text{m})^2(5\times 10^{-3}\ \text{m}) = 9{,}8$ nL

(b) A eletroforese capilar elimina o alargamento de picos devido (1) à velocidade finita de transferência de massa entre as fases móvel e estacionária e (2) aos caminhos múltiplos de fluxo em torno das partículas na fase estacionária.

23-E. (a)

O fluxo líquido de cátions e ânions é para a direita, porque o fluxo eletro-osmótico é mais forte do que o fluxo eletroforético em pH elevado.

(b) Em pH 3 o fluxo líquido de cátions é para a *direita* e o fluxo líquido de ânions é para a *esquerda*.

(c) Sem qualquer analito presente, a concentração constante do cromato no tampão de fundo dá uma absorbância uniforme no ultravioleta em 254 nm. Quando o Cl^- emerge ele desloca algum ânion do cromato (para manter a eletroneutralidade). Como o Cl^- não absorve em 254 nm, a absorbância *diminui*.

23-F. (a) Na ausência de micelas, todas as moléculas neutras se movem com a velocidade eletro-osmótica do solvente bruto e chegam ao detector no tempo t_0. As micelas negativas migram contra a corrente e chegam no tempo $t_{mc} > t_0$. As moléculas neutras sofrem partição entre o solvente bruto e as micelas, então elas chegam entre t_0 e t_{mc}. Quanto mais tempo uma molécula neutra passa nas micelas, mais próximo é seu tempo de migração até t_{mc}.

(b) (**i**) o pK_a para o $C_6H_5NH_3^+$ é 4,60. Em pH 10 a forma predominante é neutra. (**ii**) O antraceno chega ao detector por último, então ele passa mais tempo dentro das micelas e, portanto, é mais solúvel nas micelas.

Respostas dos Problemas

Capítulo 1

1-2. **(a)** miliwatt = 10^{-3} watt
(b) picometro = 10^{-12} metro
(c) quiloohm = 10^{3} ohm
(d) microcoulomb = 10^{-6} coulomb
(e) terajoule = 10^{12} joule
(f) nanossegundo = 10^{-9} segundo
(g) femtograma = 10^{-15} grama
(h) decipascal = 10^{-1} pascal

1-3. **(a)** 100 fJ ou 0,1 pJ **(b)** 43,172 8 nC
(c) 299,79 THz **(d)** 0,1 nm ou 100 pm
(e) 21 TW **(f)** 0,483 amol ou 483 zmol

1-4. **(a)** $7{,}457 \times 10^{4}$ W **(b)** $7{,}457 \times 10^{4}$ J/s
(c) $1{,}782 \times 10^{4}$ cal/s **(d)** $6{,}416 \times 10^{7}$ cal/h

1-5. **(a)** 0,025 4 m, 39,37 polegadas
(b) 0,214 milha/s, 770 milha/h
(c) $1{,}04 \times 10^{3}$ m, 1,04 km, 0,643 milha

1-7. 1,10 M

1-8. 0,054 8 ppm, 54,8 ppb

1-9. $4{,}4 \times 10^{-3}$ M, $6{,}7 \times 10^{-3}$ M

1-10. **(a)** 70,5 g **(b)** 29,5 g **(c)** 0,702 mol

1-11. 6,18 g

1-12. **(a)** $1{,}7 \times 10^{3}$ L **(b)** $2{,}4 \times 10^{5}$ g

1-13. 8,0 g

1-14. **(a)** 55,6 mL **(b)** 1,80 g/mL

1-15. 5,48 g

1-16. 10^{-3} g/L, 10^{3} μg/L, 1 μg/mL, 1 mg/L

1-17. 7×10^{-10} M

1-18. **(a)** 804 g solução, 764 g etanol **(b)** 16,6 M

1-19. **(a)** 0,228 g Ni **(b)** 1,06 g/mL

1-20. 1,235 M

1-21. Diluir 8,26 mL de HCl 12,1 M até 100,0 mL.

1-22. **(a)** 3,40 M **(b)** 14,7 mL

1-23. Farelo de trigo: 3,6 Cal/g, 102 Cal/oz; rosquinha: 3,9, 111; hambúrger: 2,8, 79; maçã: 0,48, 14

1-25. **(a)** $K = 1/[Ag^{+}]^{3}[PO_4^{3-}]$ **(b)** $K = P_{CO_2}^{6}/P_{O_2}^{15/2}$

1-26. **(a)** $P_A = 0{,}028$ bar, $P_E = 48_{,0}$ bar **(b)** $1{,}2 \times 10^{10}$

1-27. inalterada

1-28. $4{,}5 \times 10^{3}$

1-29. **(a)** $3{,}6 \times 10^{-7}$ **(b)** $3{,}6 \times 10^{-7}$ M **(c)** $3{,}0 \times 10^{4}$

1-31. Admitindo-se que a concentração média é de 2,3 mg de nitrogênio como nitrato/L, o fluxo ≈ 5000 toneladas/ano.

Capítulo 2

2-6. 5,403 1 g

2-7. 14,85 g

2-8. 0,296 1 g

2-9. 9,980 mL

2-10. 5,022 mL

2-11. 15,631 mL

2-12. 0,70%

Capítulo 3

3-1. **(a)** 1,237 **(b)** 1,238 **(c)** 0,135 **(d)** 2,1 **(e)** 2,00

3-2. **(a)** 0,217 **(b)** 0,216 **(c)** 0,217 **(d)** 0,216

3-3. **(a)** 4 **(b)** 4 **(c)** 4

3-4. **(a)** 12,3 **(b)** 75,5 **(c)** $5{,}520 \times 10^{3}$
(d) 3,04 **(e)** $3{,}04 \times 10^{-10}$ **(f)** 11,9
(g) 4,600 **(h)** $4{,}9 \times 10^{-7}$

3-5. **(a)** 12,01 **(b)** 10,9 **(c)** 14 **(d)** 14,3
(e) −17,66 **(f)** $5{,}97 \times 10^{-3}$ **(g)** $2{,}79 \times 10^{-5}$

3-6. **(a)** 208,233 **(b)** 560,594

3-7. 389,977

3-9. **(b)** 25,031, sistemático; ±0,009, aleatório
(c) 1,98 e 2,03, sistemático; ±0,01 e ±0,02, aleatório
(d) aleatório **(e)** aleatório
(f) A massa é sistematicamente pequena porque o funil vazio não estava seco; também há sempre um erro aleatório, mas não se sabe o seu valor em um experimento.

3-10. **(a)** 3,124 (±0,005) ou $3{,}123_6$ ($\pm 0{,}005_2$)
(b) 3,124 (±0,2%) ou $3{,}123_6$ ($\pm 0{,}1_7$%)

3-11. **(a)** 2,1 ± 0,2 (ou 2,1 ± 11%)
(b) 0,151 ± 0,009 (ou 0,151 ± 6%)
(c) $0{,}22_3 \pm 0{,}02_4$ (±11%)
(d) $0{,}097_1 \pm 0{,}002_2$ ($\pm 2_{,3}$%)

3-12. **(a)** $21{,}0_9$ ($\pm 0{,}1_6$), ou 21,1 (±0,2); incerteza relativa = ±0,8%
(b) $27{,}4_3$ ($\pm 0{,}8_6$); incerteza relativa = $\pm 3_{,1}$%
(c) $(14_{,9} \pm 1_{,3}) \times 10^{4}$, ou $(15 \pm 1) \times 10^{4}$; incerteza relativa = ±9%

3-13. **(a)** 10,18 (±0,07) (±0,7%) **(b)** 174 (±3) (±2%)
(c) 0,147 (±0,003) (±2%)
(d) 7,86 (±0,01) (±0,1%)
(e) 2 185,8 (±0,8) (±0,04%)

3-14. **(a)** 6,0 ± 0,2 (±4%) **(b)** $1{,}30_8 \pm 0{,}09_2$ ($\pm 7_{,0}$%)
(c) $1{,}30_8$ ($\pm 0{,}09_2$) $\times 10^{-11}$ ($\pm 7_{,0}$%)
(d) $2{,}7_2 \pm 0{,}7_8$ (±29%)

3-15. 78,112 ± 0,005

3-16. 95,978 ± 0,009

3-17. **(a)** 58,443 ± 0,002 g/mol
(b) 0,450 7 (±0,000 5) M

3-18. **(a)** 0,020 77 ± 0,000 03 M **(b)** sim

3-19. 1,235 ± 0,002 M

3-20. **(a)** $16{,}6_6$ mL **(b)** 0,169 (±0,002) M

3-21. fórmula na célula F3:
=B3*$A$4+C3*$A$6+D3*$A$8+E3*$A$10

3-23. O Método 2 é mais exato. A incerteza relativa na massa no Método 1 é muito maior que qualquer outra incerteza em qualquer um dos procedimentos. O Método 1 dá $0{,}002\,72_6 \pm 0{,}000\,01_8$ M de $AgNO_3$. O Método 2 dá $0{,}002\,726 \pm 0{,}000\,006_5$ M de $AgNO_3$.

Capítulo 4

4-2. 0,683; 0,955; 0,997
4-3. **(a)** 1,527 67 **(b)** 0,001 26, 0,082 5%
(c) 1,527 93 ± 0,000 10
4-5. $108{,}6_4$, $7{,}1_4$, $108{,}6_4 \pm 6{,}8_1$
4-6. $s_{agrupado} = 0{,}000\ 4_{49}$; $t = 2_{,32} > t_{tabelado}(95\%) = 2{,}306$, de modo que a diferença *é* significativa
4-7. 2,299 47 ± 0,001 15, 2,299 47 ± 0,001 71
4-8. $s_{agrupado} = 8_{,90}$; $t = 1{,}67 < t_{tabelado}(95\%) = 2{,}306$, de modo que a diferença *não* é significativa
4-9. Para 1 e 2: $s_{agrupado} = 0{,}001\ 864\ 8$; $t = 15{,}60 > t_{tabelado}$ (95%, 44 graus de liberdade) ≈ 2,02; a diferença é significativa
Para 2 e 3: $s_{agrupado} = 0{,}001\ 075\ 8$; $t = 1{,}39 < t_{tabelado}$; a diferença não é significativa
4-10. $s_{agrupado} = 9{,}20$; $t_{calculado} = 2{,}75 > t_{tabelado}$ (= 2,365 para confiança de 95% e 4 + 5 − 2 = 7 graus de liberdade), de modo que a diferença é significativa
4-11. $s_{agrupado} = 0{,}000\ 021_3$; $t_{calculado} = 2{,}48 > t_{tabelado}$ (= 2,262 para confiança de 95% e 5 + 6 − 2 = 9 graus de liberdade), de modo que a diferença é significativa
4-12. **(a)** não **(b)** sim **(c)** sim **(d)** A pipeta e a bureta estão dentro da tolerância do fabricante. O balão volumétrico está abaixo da tolerância do fabricante
4-13. $G_{calculado} = 1{,}98 > 1{,}822$; 0,195 deve ser descartado
4-14. dado disperso = 0,169; $G_{calculado} = 2{,}26 > 2{,}176$; 0,169 deve ser excluído
4-15. $y = -2x + 15$
4-16. $-1{,}299\ (\pm 0{,}001) \times 10^4$, $3\ (\pm 3) \times 10^2$
4-17. **(a)** $2{,}0_0 \pm 0{,}3_8$ **(b)** $2{,}0_0 \pm 0{,}2_6$
4-18. **(a)** $y\ (\pm 0{,}005_7) = 0{,}021\ 7_7\ (\pm 0{,}000\ 1_9)x + 0{,}004_6\ (\pm 0{,}004_4)$
(c) proteína = $23{,}0_7 \pm 0{,}2_9$ µg
4-20. Não parece ser nem $CuCO_3$ nem $CuCO_3 \cdot xH_2O$. Os intervalos de confiança de 99% para os dados dos estudantes e do instrutor excedem 51,43% p/p esperado no $CuCO_3$. Se o material fosse um hidrato, o conteúdo de cobre seria até mesmo menor.
4-21. As razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ concordam uma com a outra dentro de seus limites de confiança de 95% em ambos os sítios para o tempo do UMG. Portanto, a poeira do UMG pode ter vindo da mesma fonte em ambos os sítios. As razões isotópicas não são as mesmas nos dois sítios no tempo do IH. Portanto, a poeira do IH veio de fontes diferentes para cada sítio.
pg/g = 10^{-12} g de Sr por g de gelo = partes por trilhão

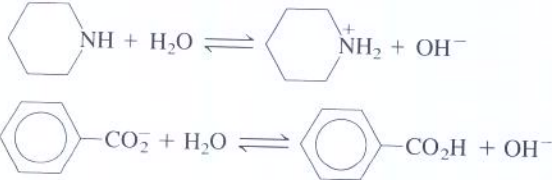
Capítulo 5

5-8. c
5-9. 50% de poços vermelhos devem ser verdes e 8% de poços verdes devem ser vermelhos. Seria pior se houvesse uma taxa de 50% de falsos negativos.
5-10. sim ($t_{calculado} = 2{,}47 > t_{tabelado} = 2{,}262$ para o intervalo de confiança de 95% e 9 graus de liberdade)
5-11. **(a)** $0{,}003_{12}$ **(b)** $8{,}6 \times 10^{-8}$ M **(c)** $2{,}9 \times 10^{-7}$ M
5-12. Uma observação (dia 101) está fora da linha de ação. Nenhum dos outros critérios é violado.
5-13. sim: 7 medidas consecutivas, todas acima ou abaixo da linha central
5-14. **(a)** 22,2 ng/mL: precisão = 23,8%, exatidão = 6,6%
88,2 ng/mL: precisão = 13,9%, exatidão = −6,5%
314 ng/mL: precisão = 7,8%, exatidão = −3,6%
(b) limite de detecção do sinal = $129{,}_6$; limite de detecção = $4{,}8 \times 10^{-8}$ M; limite de quantificação = $1{,}6 \times 10^{-7}$ M
5-15. 96%, 0,064 µg/L (=3*s*)
5-16. 0,644 mM
5-17. 1,21 mM
5-18. **(a)** interseção com o eixo dos *x* do gráfico de adição-padrão = −8,72 ppb
(b) Sr = 116 ppm
5-19. **(a)** 8,72 ± 0,43 ppb **(b)** 116 (±6) ppm
5-20. 313 ppb
5-21. 11,9 µM
5-22. 7,49 µg/mL
5-23. 0,47 mmol

Capítulo 6

6-2. 43,2 mL, 270,0 mL
6-3. $4{,}300 \times 10^{-2}$ M
6-4. 0,149 M
6-5. 32,0 mL
6-6. **(a)** 0,045 00 M **(b)** 36,42 mg/mL
6-7. 947 mg
6-8. 1,72 mg
6-9. **(a)** 0,020 34 M **(b)** 0,125 7 g **(c)** 0,019 83 M
6-10. **(a)** 0,105 3 mol/kg de solução
(b) $0{,}286_9$ mol/kg de solução
6-11. **(a)** 0,001 492 8 (±0,06%) mol
(b) 0,001 434 (±0,14%) mol
(c) $\frac{\text{incerteza volumétrica}}{\text{incerteza gravimétrica}} = 2{,}2$; a maior incerteza na adição gravimétrica é a massa de $AgNO_3$; a maior incerteza na adição volumétrica é o volume da pipeta
6-12. 89,07% p/p
6-13. 9,066 mM
6-14. 3,555 mM
6-15. 30,5% p/p
6-16. 0,020 6 (±0,000 7) M
6-17. **(a)** $7{,}_1 \times 10^{-5}$ M **(b)** $1{,}_0 \times 10^{-3}$ g/100 mL
6-18. **(a)** $6{,}6_9 \times 10^{-5}$ M **(b)** 14,4 ppm
6-19. 1 400 ppb, 76 ppb, 0,98 ppb
6-20. **(a)** $[Hg_2^{2+}] = 6{,}8_8 \times 10^{-7}$ M; $[IO_3^-] = 1{,}3_8 \times 10^{-6}$ M
(b) $[Hg_2^{2+}] = 1{,}3 \times 10^{-14}$ M
6-21. I^- antes do Br^- antes do Cl^- antes do CrO_4^{2-}
6-22. 0,106 0 M, 11,55 M
6-23. **(a)** 17 L **(b)** 793 L **(c)** $1{,}05 \times 10^3$ L
6-24. **(a)** $x = 0{,}000\ 945\ 4$
6-25. **(a)** 0,500 mmol de tris, 0,545 mmol de piridina
(b) libera calor

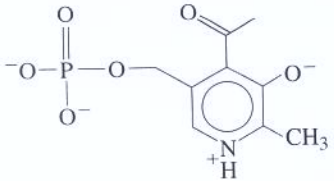
Capítulo 7

7-2. 2,03
7-3. 0,085 38 g
7-4. 50,79% p/p de Ni
7-5. 7,22 mL
7-6. 8,665% p/p
7-7. 0,339 g
7-8. **(a)** 5,5 mg/100 mL **(b)** 5,834 mg, sim
7-9. Ba, 47,35% p/p; K, 8,279% p/p; Cl, 31,95% p/p
7-10. **(a)** 19,98% p/p
7-11. 11,69 mg CO_2, 2,051 mg H_2O
7-12. **(a)** 51,36% p/p de C, 3,639% de H **(b)** C_6H_5
7-13. $C_4H_9NO_2$
7-14. 104,1 ppm

7-15. **(a)** 0,027 36 M **(b)** sistemático
7-16. 75,40% p/p
7-17. $C_8H_{9,06\pm0,17}N_{0,997\pm0,010}$
7-18. 12,4% p/p
7-19. **(a)** 98,3; 104,0; 98,6; 97,6; <0,3; 36,5; 6,4; <0,3; 4,2
(b) Fe^{3+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} e In^{3+} são quantitativamente determinados. **(c)** 10
7-20. $s_{agrupado} = 0{,}036_{36}$ e $t = 5{,}2_3 \Rightarrow$ a diferença é significativa acima do nível de confiança de 99%

Capítulo 8

8-1. **(a)** HCN/CN^-, HCO_2H/HCO_2^-
(b) H_2O/OH^-, HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}
(c) H_2O/OH^-, HSO_3^-/SO_3^{2-}
8-2. $[H^+] > [OH^-]$, $[OH^-] > [H^+]$
8-3. **(a)** 4 **(b)** 9 **(c)** 3,24 **(d)** 9,76
8-4. **(a)** 7,46 **(b)** $2{,}9 \times 10^{-7}$ M
8-5. $2{,}5 \times 10^{-5}$ M
8-6. 7,8
8-7. Veja Tabela 8-1.
8-8. ácidos fracos: ácidos carboxílicos, sais de amônio, íons metálicos aquosos com carga ≥2
bases fracas: ânions carboxilatos e aminas
8-9. **(a)** 0,010 M, 2,00 **(b)** $2{,}8_6 \times 10^{-13}$ M, pH 12,54
(c) 0,030 M, 1,52 **(d)** 3,0 M, −0,48
(e) $1{,}0 \times 10^{-12}$ M, 12,00
8-10. **(b)** ácido tricloroacético
8-11. **(b)** sódio 2-mercaptoetanol
8-12. $2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$
8-13. (piperidina) NH + $H_2O \rightleftharpoons$ (piperidínio) $\overset{+}{N}H_2$ + OH^-

(benzoato) $-CO_2^-$ + $H_2O \rightleftharpoons$ (ácido benzoico) $-CO_2H$ + OH^-
8-14. $OCl^- + H_2O \rightleftharpoons HOCl + OH^-$, $3{,}3 \times 10^{-7}$
8-15. 9,78
8-16. $2{,}2 \times 10^{-12}$ M
8-17. 3,02; $9{,}51 \times 10^{-2}$
8-18. 5,41; $2{,}59 \times 10^{-5}$
8-19. 3,14; $7{,}29 \times 10^{-4}$ M; 0,084 3 M; 0,085 0 M
8-20. 5,00
8-21. 3,70
8-22. 7,30
8-23. 5,51; $3{,}1 \times 10^{-6}$ M; 0,060 M
8-24. **(a)** 3,03; 0,094 **(b)** 7,00; 0,999
8-25. 5,50
8-26. $K_a = 2{,}71 \times 10^{-11}$, $K_b = 3{,}69 \times 10^{-4}$
8-28. 11,28; 0,058 M; $1{,}9 \times 10^{-3}$ M
8-29. pH = 8,88; 0,007 56%; pH = 8,38; 0,023 9%; pH = 7,00; 0,568%
8-30. 10,95
8-31. 9,97; 0,003 6
8-32. $3{,}4 \times 10^{-6}$
8-33. $2{,}2 \times 10^{-7}$
8-35. 2,93; 0,118

Capítulo 9

9-3. 4,13
9-4. **(b)** 1/1000 **(c)** $pK_a - 4$
9-5. pH 10 – vermelho, pH 8 – laranja, pH 6 – amarelo
9-6. **(a)** $1{,}5 \times 10^{-7}$ **(b)** 0,15
9-7. **(a)** 14 **(b)** $1{,}4 \times 10^{-7}$
9-8. **(a)** $2{,}26 \times 10^{-7}$ **(b)** 1,00 **(c)** 22,6
9-9. 3,59
9-10. **(a)** 8,37 **(b)** 0,423 g **(c)** 8,33 **(d)** 8,41
9-11. **(b)** 7,18 **(c)** 7,00 **(d)** 6,86 mL
9-12. **(a)** 2,56 **(b)** 2,86
9-13. 3,38 mL
9-14. 13,7 mL
9-15. 4,68 mL
9-16. **(a)** ácido cítrico ou ácido acético
(b) cloridrato de imidazol
(c) CAPS **(d)** CHES, ácido bórico ou amônia
9-17. ii
9-18. **(a)** NaOH
9-19. **(b)** HCl
9-20. **(a)** 90,8 mL de HCl
9-21. **(a)** vermelha **(b)** laranja **(c)** amarela **(d)** vermelha
9-22. **(a)** $p = 0{,}940$ 6 mol, $q = 0{,}059$ 35 mol
(b) $\Delta(pH) = -0{,}072$
9-23. 9,13

Capítulo 10

10-6. $V_e = 10{,}0$ mL; pH = 13,00; 12,95; 12,68; 11,96; 10,96; 7,00; 3,04; 1,75
10-7. $V_e = 12{,}5$ mL; pH = 1,30; 1,35; 1,60; 2,15; 3,57; 7,00; 10,43; 11,11
10-8. $V_e = 5{,}00$ mL; pH = 2,66; 3,40; 4,00; 4,60; 5,69; 8,33; 10,96; 11,95
10-9. $V_e = 5{,}00$ mL; pH = 6,32; 10,64; 11,23; 11,85
10-10. 2,80; 3,65; 4,60; 5,56; 8,65; 11,96
10-11. 8,18
10-12. 3,72
10-13. 0,091 8 M
10-14. **(a)** 0,025 92 M **(b)** 0,020 31 M **(c)** 9,69 **(d)** 10,07
10-15. $V_e = 10{,}0$ mL; pH = 11,00; 9,95; 9,00; 8,05; 7,00; 5,02; 3,04; 1,75
10-16. $V_e = 47{,}79$ mL; pH = 8,74; 5,35; 4,87; 4,40; 3,22; 2,58.
10-17. **(a)** $2{,}2 \times 10^{9}$ **(b)** 10,92; 9,57; 9,35; 8,15; 5,53; 2,74.
10-18. **(a)** 9,44 **(b)** 2,55 **(c)** 5,15
10-19. $V_e = 10{,}0$ mL; pH = 9,85; 7,95; 6,99; 6,04; 5,00; 4,22; 3,45; 2,17.
10-20. não
10-21. vermelha, verde, azul
10-23. **(a)** incolor → rosa **(b)** sistemático requer muito NaOH
10-24. vermelho de cresol (laranja → vermelha) ou fenolftaleína (incolor → vermelha)
10-25. 10,727 mL
10-26. 0,063 56 M
10-27. **(a)** 0,087 99 **(b)** 25,74 mg **(c)** 2,860% p/p
10-28. **(a)** 5,62 **(b)** vermelho de metila
10-31. tribásica, 0,015 3 M

Capítulo 11

11-2. $K_{a2} = 1{,}03 \times 10^{-2}$, $K_{b2} = 1{,}86 \times 10^{-13}$

11-3. $7{,}09 \times 10^{-3}$, $6{,}33 \times 10^{-8}$, $4{,}2 \times 10^{-13}$

11-4. Para os grupos ácido carboxílico e amônio de todos os aminoácidos existem dois valores de pK. Alguns aminoácidos têm um substituinte, que é um ácido ou uma base, responsável pelo terceiro valor de pK.

11-5. piperazina: $K_{b1} = 5{,}38 \times 10^{-5}$, $K_{b2} = 2{,}15 \times 10^{-9}$
ftalato: $K_{b1} = 2{,}56 \times 10^{-9}$, $K_{b2} = 8{,}93 \times 10^{-12}$

11-7. $2{,}49 \times 10^{-8}$, $5{,}78 \times 10^{-10}$, $1{,}34 \times 10^{-11}$

11-8. $1{,}62 \times 10^{-5}$, $1{,}54 \times 10^{-12}$

11-9. **(a)** 1,95, 0,089 M, $1{,}12 \times 10^{-2}$ M, $2{,}01 \times 10^{-6}$ M
(b) 4,27, $3{,}8 \times 10^{-3}$ M, 0,100 M, $3{,}8 \times 10^{-3}$ M
(c) 9,35, $7{,}04 \times 10^{-12}$ M, $2{,}23 \times 10^{-5}$ M, 0,100 M

11-10. **(a)** 11,00, 0,099 0 M, $9{,}95 \times 10^{-4}$ M, $1{,}00 \times 10^{-9}$ M
(b) 7,00, $1{,}0 \times 10^{-3}$ M, 0,100 M, $1{,}0 \times 10^{-3}$ M
(c) 3,00, $1{,}00 \times 10^{-9}$ M, $9{,}95 \times 10^{-4}$ M, 0,099 0 M

11-11. 11,60, [B] = 0,296 M, $[BH^+] = 3{,}99 \times 10^{-3}$ M, $[BH_2^{2+}] = 2{,}15 \times 10^{-9}$ M

11-12. 7,53, $[BH_2^{2+}] = 9{,}4_8 \times 10^{-4}$ M, $[BH^+] \approx 0{,}150$ M, $[B] = 9{,}4_9 \times 10^{-4}$ M

11-13. 5,60

11-14. **(a)** pK_1: $[H_2A] = [HA^-]$; $\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$: $[H_2A] = [A^{2-}]$; pK_2: $[HA^-] = [A^{2-}]$
(b) monoprótico: pK_a: $[HA] = [A^-]$
triprótico: pK_1: $[H_3A] = [H_2A^-]$; $\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$: $[H_3A] = [HA^{2-}]$;
pK_2: $[H_2A^-] = [HA^{2-}]$; $\frac{1}{2}(pK_2 + pK_3)$: $[H_2A^-] = [A^{3-}]$; pK_3: $[HA^{2-}] = [A^{3-}]$

11-15. **(a)** HA **(b)** A^- **(c)** **(i)** 1,0, **(ii)** 0,10

11-16. **(a)** 4,00 **(b)** 8,00 **(c)** H_2A **(d)** HA^- **(e)** A^{2-}

11-17.

pH	Forma dominante	Forma secundária
2	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$
3, 4	$H_2PO_4^-$	H_3PO_4
5, 6, 7	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}
8, 9	HPO_4^{2-}	$H_2PO_4^-$
10, 11, 12	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
13	PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}

11-18. **(a)** 9,00 **(b)** 9,00 **(c)** BH^+ **(d)** $1{,}0 \times 10^3$

11-19. **(a)** 6,85; 9,93 **(b)** 9,93 **(c)** 6,85
(d)

pH	Forma dominante	Forma secundária
4, 5, 6	BH_2^{2+}	BH^+
7, 8	BH^+	BH_2^{2+}
9	BH^+	B
10	B	BH^+

(e) $1{,}2 \times 10^2$ **(f)** $7{,}1 \times 10^4$

11-21. **(a)** 11,00 **(b)** 10,5

11-22. $^-O-P(=O)(O^-)-O-CH_2-$ (anel piridínico com C(=O)CH_3, O^-, CH_3 e $\overset{+}{N}H$)

11-23. 5,41, $[H_3Arg^{2+}] = 1{,}3 \times 10^{-5}$ M, $[H_2Arg^+] = 0{,}050$ M, $[HArg] = 1{,}3 \times 10^{-5}$ M, $[Arg^-] = 3 \times 10^{-12}$ M

11-24. −2

11-25. $V_{e1} = 10{,}0$ mL, $V_{e2} = 20{,}0$ mL; pH = 2,51; 4,00; 6,00; 8,00; 10,46; 12,21

11-26. $V_{e1} = 10{,}0$ mL, $V_{e2} = 20{,}0$ mL; pH = 11,49; 10,00; 8,00; 6,00; 3,54; 1,79

11-27. **(a)** fenolftaleína (incolor → vermelha)
(b) *p*-nitrofenol (incolor → amarela)
(c) azul de bromotimol (amarela → verde) /ou púrpura de bromocresol (amarela → amarela + púrpura)
(d) timolftaleína (incolor → azul)

11-28. $V_{e1} = 40{,}0$ mL, $V_{e2} = 80{,}0$ mL; pH = 11,36; 9,73; 7,53; 5,33; 3,41; 1,85

11-29. $V_{e1} = 20{,}0$ mL, $V_{e2} = 40{,}0$ mL, $V_{e3} = 60{,}0$ mL; pH = 1,86; 2,15; 4,67; 7,20; 9,79; 11,43
(O pH não pode subir tanto quanto calculamos em 42 mL porque mesmo a adição de OH^- 4 M à água não pode elevar o pH tanto quanto estimamos. O HPO_4^{2-} é um ácido muito fraco para reagir apreciavelmente com OH^- diluído.)

11-30. $V_{e1} = 25{,}0$ mL, $V_{e2} = 50{,}0$ mL; pH = 7,62; 5,97; 3,8; 1,9

11-31. **(a)** 2,56; 3,46; 4,37; 8,42; 11,45 **(b)** o segundo
(c) timolftaleína; primeiro traço de azul

11-32. massa molecular média = 327,0
A fórmula média é
$$HOCH_2CH_2—[OCH_2CH_2]_5—OCH_2CH_2OH.$$

11-33. **(a)** $[CO_3^{2-}] = K_{a2}\, K_{a1}\, K_H\, P_{CO_2}/[H^+]^2$
(b) 0°C: $6{,}6 \times 10^{-5}$ mol kg^{-1};
30°C: $1{,}8 \times 10^{-4}$ mol kg^{-1}
(c) 0°C: $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 6{,}6 \times 10^{-7}$ mol^2 kg^{-2} (aragonita se dissolve; calcita não);
30°C: $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 1{,}8 \times 10^{-6}$ mol^2 kg^{-1} (nenhuma se dissolve)

Capítulo 12

12-4. **(a)** verdadeira **(b)** verdadeira **(c)** verdadeira

12-9. **(a)** 0,2 mM **(b)** 0,6 mM **(c)** 2,4 mM

12-10. **(a)** 0,660 **(b)** 0,54 **(c)** 0,18 **(d)** 0,83

12-11. 0,004 6

12-12. **(a)** $0{,}88_7$ **(b)** $0{,}87_1$

12-13. **(a)** $0{,}42_2$ **(b)** $0{,}43_2$

12-14. **(a)** $1{,}3 \times 10^{-6}$ M **(b)** $2{,}9 \times 10^{-11}$ M

12-15. $\gamma_{H^+} = 0{,}86$, pH = 2,07

12-16. $[H^+] = 1{,}2 \times 10^{-7}$ M; pH = 6,99

12-17. 11,94, 12,00

12-18. $[OH^-] = 1{,}1 \times 10^{-4}$ M; pH = 9,92

12-19. $6{,}6 \times 10^{-7}$ M

12-20. $2{,}5 \times 10^{-3}$ M

12-21. **(a)** 9,2 mM **(b)** O restante é $CaSO_4(aq)$.

12-22. $[H^+] + 2[Ca^{2+}] + [Ca(HCO_3)^+] + [Ca(OH)^+] + [K^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [ClO_4^-]$

12-23. $[H^+] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$

12-24. $[H^+] = [OH^-] + [H_2AsO_4^-] + 2[HAsO_4^{2-}] + 3[AsO_4^{3-}]$

12-25. **(a)** $2[Mg^{2+}] + [H^+] = [Br^-] + [OH^-]$
(b) $2[Mg^{2+}] + [H^+] + [MgBr^+] = [Br^-] + [OH^-]$

12-26. $[CH_3CO_2^-] + [CH_3CO_2H] = 0{,}1$ M

12-27. **(a)** $0{,}20\text{ M} = [Mg^{2+}]$ **(b)** $0{,}40\text{ M} = [Br^-]$
(c) $0{,}20\text{ M} = [Mg^{2+}] + [MgBr^+]$
(d) $0{,}40\text{ M} = [Br^-] + [MgBr^+]$

12-28. **(a)** $[F^-] + [HF] = 2[Ca^{2+}]$
(b) $[F^-] + [HF] + 2[HF_2^-] = 2[Ca^{2+}]$

12-29. **(a)** $2[Ca^{2+}] = 3\{[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]\}$

(b) $3\{[Fe^{3+}] + [Fe(OH)^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + [FeSO_4^+]\} = 2\{[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [FeSO_4^+]\}$

12-30. $[Y^{2-}] = [X_2Y_2^{2+}] + 2[X_2Y^{4+}]$

12-31. $[OH^-] = 1{,}4_8 \times 10^{-7}$ M; $[H^+] = 6{,}8 \times 10^{-8}$ M; $[Mg^{2+}] = 4{,}0 \times 10^{-8}$ M

12-32. $5{,}8 \times 10^{-4}$ M

12-33. (a) $[Ag^+] = 2{,}4 \times 10^{-8}$ M; $[CN^-] = 9{,}2 \times 10^{-9}$ M; $[HCN] = 1{,}5 \times 10^{-8}$ M
(b) $[Ag^+] = 2{,}9 \times 10^{-8}$ M; $[CN^-] = 1{,}3 \times 10^{-8}$ M; $[HCN] = 1{,}6 \times 10^{-8}$ M

12-34. (a) $5{,}0 \times 10^{-9}$ mol (b) $4{,}0 \times 10^{-6}$ mol (c) $1{,}1 \times 10^{-8}$ mol

12-35. (a) 0,98; 0,02 (b) 0,82; 0,18 (c) 0,60; 0,40

12-36. (a) 0,06; 0,94 (b) 0,39; 0,61 (c) 0,86; 0,14

12-37. (a) 0,09; 0,91 (b) 0,50; 0,50 (c) 0,67; 0,33

12-41. 0,63

Capítulo 13

13-1. (a) 10,0 mL (b) 10,0 mL

13-8. 0,010 3 M

13-9. $[Ni^{2+}] = 0{,}012\ 4$ M, $[Zn^{2+}] = 0{,}007\ 18$ M

13-10. 0,024 30 M

13-11. 1,256 (±0,003) mM

13-12. 0,014 68 M

13-13. 0,092 6 M

13-14. 5,150 mg de Mg, 20,89 mg de Zn, 69,64 mg de Mn

13-15. 32,7% p/p (teórico = 32,90% p/p)

13-16. (a) $2{,}7 \times 10^{-10}$ (b) 0,57

13-17. (a) $Co^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_4^{2+}$
(b) $Co(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_4^{2+}$, $\log K_4 = 0{,}64$

13-18. (a) $2{,}5 \times 10^7$ (b) $4{,}5 \times 10^{-5}$ M

13-19. (a) 100,0 mL (b) 0,016 7 M (c) 0,041 (d) $4{,}1 \times 10^{10}$ (e) $7{,}8 \times 10^{-7}$ M (f) $2{,}4 \times 10^{-10}$ M

13-20. (a) 1,70 (b) 2,18 (c) 2,81 (d) 3,87 (e) 4,87 (f) 5,66 (g) 6,46 (h) 8,15 (i) 8,45

13-21. (a) ∞ (b) 10,30 (c) 9,52 (d) 8,44 (e) 7,43 (f) 6,15 (g) 4,88 (h) 3,20 (i) 2,93

13-22. O EDTA se comporta como uma base fraca (A^-), e o íon metálico se comporta como H^+.

13-23. $pCu^{2+} = 1{,}10$; 1,57; 2,21; 3,27; 6,91; 10,54; 11,24

13-24. Em pH 7, $pCu^{2+} = 1{,}10$; 1,57; 2,21; 3,27; 8,47; 13,66; 14,36

13-25. 5,6 g

13-26. A reação com o NH_3 e o OH^- eleva a curva de titulação de 0,48 log unidade antes do V_e e deixa a curva inalterada depois do V_e.

Capítulo 14

14-1. (b) $6{,}242 \times 10^{18}$ e^-/C (c) $9{,}649 \times 10^4$ C/mol

14-2. (a) oxidante: TeO_3^{2-}; redutor: $S_2O_4^{2-}$ (b) $3{,}02 \times 10^3$ C (c) 0,840 A

14-3. (a) oxidante: C_2HCl_3; redutor: Fe (b) 4,5% (c) 5,78 A

14-4. 0,015 9 J

14-5. (a) $71_{,5}$ A (b) $6{,}8 \times 10^6$ J

14-6. oxidação: $2Hg(l) + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2(s) + 2e^-$
redução: $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$

14-8. (a) 0,572 V (b) 0,568 V
O desacordo entre (a) e (b) está provavelmente dentro da incerteza dos potenciais-padrão e dos produtos de solubilidade.

14-9. (a) $Pt(s) \mid Cr^{2+}(aq), Cr^{3+}(aq) \parallel Tl^+(aq) \mid Tl(s)$
(b) $0{,}08_4$ V (c) Pt
(d) $Tl^+ + Cr^{2+} \rightleftharpoons Tl(s) + Cr^{3+}$

14-10. (a) meia célula da direita: $E = 0{,}309_4$ V; meia célula da esquerda: $E = -0{,}120_7$ V (b) o anodo é o eletrodo de hidrogênio
(c) 0,430 V; a redução ocorre no eletrodo do lado direito

14-11. (a) os elétrons fluem da direita para a esquerda; $\frac{3}{2}Br_2(l) + Al(s) \rightleftharpoons 3Br^- + Al^{3+}$ (b) caminho dos elétrons: $Al \rightarrow Br_2$
(c) Br_2 (d) 1,31 kJ (e) $2{,}69 \times 10^{-8}$ g/s

14-12. (a) −0,357 V; $9{,}2 \times 10^{-7}$ (b) 0,722 V; 7×10^{48}

14-13. (a) 2,057 V
(b) $K = \dfrac{1}{P_{O_2}^{1/2} P_{H_2} [H^+]^2 [OH^-]^2} = 3{,}5 \times 10^{69}$
(c) 111 dias, 7,94 kg O_2

14-14. 7×10^{-12}

14-15. 6,0

14-17. (a) $1{,}9 \times 10^{-6}$ (b) −0,386 V; oxidado

14-18. Para $Br_2(l) \rightleftharpoons Br_2(aq)$, encontramos $E° = -0{,}020$ V e $[Br_2(aq)] = 34$ g/L.

14-19. (b) 0,675 V; 10^{114} (c) 0,178 V (d) 8,5

14-20. (b) 0,044 V

14-21. (a) 0,747 V (b) 0,506 V

14-22. (a) 0,086 V (b) −0,021 V (c) 0,021 V

14-23. 0,684 V

14-24. A reação L + Fe(III) ⇌ LFe(III) tem uma constante de formação maior do que a reação L + Fe(II) ⇌ LFe(II).

14-25. (a) $E_{célula} = 0{,}059\ 16 \log(c_r/c_l)$. Se $c_r = c_l$, $E_{cell} = 0$.

14-26. bateria chumbo-ácido: 83,42 A · h/kg; célula de combustível hidrogênio-oxigênio: 2 975 A · h/kg

Capítulo 15

15-1. (a) $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ (c) 0,112 V

15-2. (a) $Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$, $E_+ = 1{,}057$ V (b) 0,816 V

15-3. 0,1 mL: $[Ag^+] = 1{,}1 \times 10^{-11}$ M, $E = -0{,}090$ V
10,0 mL: $[Ag^+] = 2{,}2 \times 10^{-11}$ M; $E = -0{,}073$ V
25,0 mL: $[Ag^+] = 1{,}0_5 \times 10^{-6}$ M; $E = 0{,}204$ V
30,0 mL: $[Ag^+] = 0{,}012\ 5$ M; $E = 0{,}445$ V

15-4. 0,1 mL, $E = 0{,}481$ V; 10,0 mL, 0,445 V; 20,0 mL, 0,194 V; 30,0 mL, −0,039 V

15-5. 1 mL, $E = 0{,}060$ V; 10,0 mL, 0,073 V; 50,0 mL, 0,270 V; 60,0 mL, 0,408 V

15-6. (a) $2Cl^- + Hg_2^{2+} \rightarrow Hg_2Cl_2(s)$, $V_e = 25{,}0$ mL
(b) $E = 0{,}555 + \dfrac{0{,}059\ 16}{2} \log [Hg_2^{2+}]$
(c) 0,1 mL, $E = 0{,}084$ V; 10,0 mL, 0,102 V; 25,0 mL, 0,372 V; 30,0 mL, 0,490 V

15-7. Lado esquerdo é negativo.

15-8. Lado direito é positivo.

15-9. 10,67

15-10. (a) +0,10 (b) 13%

15-14. pequeno

15-16. +0,029 58 V

15-17. 0,211 mg/L

15-18. **(a)** −0,407 V **(b)** $1{,}5_5 \times 10^{-2}$ M
15-19. constante = −0,128 V; com Na^+, E = −0,310 V; concentração aparente de Li^+ = $8{,}4 \times 10^{-4}$ M
15-20. +1,2 mV, 10%
15-21. **(a)** $1{,}60 \times 10^{-4}$ M **(b)** 3,59 p/p
15-22. K^+
15-23. **(a)** $E = \text{constante} + \beta\left(\frac{0{,}059\ 16}{3}\right)\log([La^{3+}]_{externa})$
(b) 19,7 mV **(c)** +25,1 mV **(d)** +100,7 mV
15-24. **(a)** $E = 51{,}09\ (\pm 0{,}24) + 28{,}14\ (\pm 0{,}08_5)\ \log [Ca^{2+}]$ $(s_y = 0{,}2_7)$ **(b), (c)** $2{,}43\ (\pm 0{,}06) \times 10^{-3}$ M
15-25. $1{,}22_1 \pm 0{,}02_9 = 1{,}19_2$ to $1{,}25_0$
15-27. **(c)** ~4,5 **(d)** ~3 μM
15-28. $1{,}2 \times 10^7$

Capítulo 16

16-1. $E° = 0{,}93_3$; $K = 6 \times 10^{15}$ ou apenas 10^{16} baseado nos algarismos significativos
16-2. **(d)** 0,490; 0,526; 0,626; 0,99; 1,36; 1,42; 1,46 V
16-3. **(d)** 1,58; 1,50; 1,40; 0,733; 0,065; 0,005; −0,036 V
(e) O ácido difenilbenzidinossulfônico (violeta → incolor) ou o ácido difenilaminossulfônico (vermelho-violeta → incolor) seria adequado. Outros indicadores, tais como difenilamina (violeta → incolor) ou tris(2,2′-bipiridina)ferro (azul pálido → vermelha), também poderiam ser usados.
16-4. **(d)** −0,120; −0,102; −0,052; 0,21; 0,48; 0,53 V
(e) azul de metileno (incolor → azul)
16-5. 0,371; 0,439; 0,507; 1,128; 1,252; 1,266 V
16-6. **(d)** −0,143; −0,102; −0,061; 0,096; 0,408; 0,450 V
16-7. **(b)** 0,570; 0,307; 0,184 V
16-8. Curva sólida: ácido difenilbenzidinossulfônico (incolor → violeta) ou tris(2,2′-bipiridina)ferro (vermelha → azul pálido)
Curva tracejada: ácido difenilaminossulfônico (incolor → vermelho-violeta) ou ácido difenilbenzidinossulfônico (incolor → violeta)
16-9. não
16-10. O I^- reage com I_2 formando I_3^-, o que aumenta a solubilidade do I_2 e diminui a sua volatilidade.
16-11. **(a)** incolor → vermelho pálido **(b)** 35,50 mg
(c) Não faz diferença.
16-12. mols de NH_3 = 2(mols iniciais de H_2SO_4 − $\frac{1}{2}$ × mols de tiossulfato)
16-13. **(a)** Não é necessário medir o KI ou o H_2SO_4 exatamente.
(b) $I_3^- + SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 3I^- + SO_4^{2-} + 2H^+$
(c) $[SO_3^{2-}] = 5{,}07\ 9 \times 10^{-3}$ M = 406,6 mg/L
(d) não
16-14. **(a)** 7×10^2 **(b)** 1,0 **(c)** 0,34 g de I_2/L
16-15. **(a)** 8 nmol **(b)** talvez só um pouco
16-16. **(a)** 0,125 **(b)** $6{,}87_5 \pm 0{,}03_8$

Capítulo 17

17-3. V_2
17-6. 0,342 M
17-7. 6,04
17-8. 12,567 5 g
17-9. 54,77% p/p
17-10. 151 μg/mL
17-11. **(b)** 0,123 M
17-12. **(a)** anodo **(b)** 52,0 g/mol **(c)** 0,039 6 M
17-13. **(a)** $5{,}_2 \times 10^{-9}$ mol de e^- **(b)** 0,000 2_6 mL
17-14. **(a)** 1,946 mmol de H_2 **(b)** 0,041 09 M **(c)** 4,750 h
17-15. ácido tricloroacético = 26,3%; ácido dicloroacético = 49,5%
17-16. haleto orgânico = 16,7 μM; 592 μg de Cl/L
17-17. 96 $486{,}6_7 \pm 0{,}2_8$ C/mol
17-18. **(b)** 0,25 mM
17-20. 0,010% de ácido ascórbico consumido em 10min; sim
17-21. 2,37 (±0,02) mM
17-22. 0,096 mM
17-23. 0,000 35% p/p
17-24. **(a)** $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ **(b)** $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$
17-25. 9,1 ± 1,6 ppb no sangue
17-26. **(a)** H_2SO_3 < pH 1,86; pH 1,86 < HSO_3^- < pH 7,17; SO_3^{2-} > pH 7,17
(b) catodo: $H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + OH^-$
anodo: $3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$
(c) $I_3^- + HSO_3^- + H_2O \rightarrow 3I^- + SO_4^{2-} + 3H^+$
$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 3I^- + S_4O_6^{2-}$ **(d)** 3,64 mM
17-27. **(a)** 31,2 μg de nitrito/g de bacon
(b) 67,6 μg de nitrato/g de bacon

Capítulo 18

18-1. **(a)** duplica **(b)** reduz à metade **(c)** duplica
18-2. **(a)** $3{,}06 \times 10^{-19}$ J/fóton, 184 kJ/mol
(b) $4{,}97 \times 10^{-19}$ J/fóton, 299 kJ/mol
18-3. **(a)** laranja **(b)** violeta pálido ou violeta
(c) azul-verde
18-5. absorbância ou absortividade molar contra comprimento de onda
18-7. violeta azul
18-8. **(a)** $1{,}20 \times 10^{15}$ Hz, $4{,}00 \times 10^4$ cm^{-1}, $7{,}95 \times 10^{-19}$ J/fóton, 479 kJ/mol
(b) $1{,}20 \times 10^{14}$ Hz, 4 000 cm^{-1}, $7{,}95 \times 10^{-20}$ J/fóton, 47,9 kJ/mol
18-9. $2{,}7 \times 10^{23}$ fótons/s
18-10. 0,004 4; 0,046; 0,30; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00
18-11. 0,480, 33,1%; 0,960, 11,0%
18-12. **(a)** T = 0,5, A = 0,30; metade da radiação é absorvida
(b) T = 0,10, A = 1,00, 90% absorvidos; T = 0,05, A = 1,30, 95% absorvidos
18-13. $3{,}56 \times 10^4$ M^{-1} cm^{-1}
18-14. **(a)** $2{,}76 \times 10^{-5}$ M **(b)** 2,24 g/L
18-15. **(a)** $7{,}80 \times 10^{-3}$ M **(b)** $7{,}80 \times 10^{-4}$ M
(c) $1{,}63 \times 10^3$ M^{-1} cm^{-1}
18-16. **(a)** 0,052 **(b)** 89%
18-17. **(a)** 0,347 **(b)** 20,2%
18-18. $2{,}30 \times 10^3$ M^{-1} cm^{-1}
18-19. **(b)** $1{,}74 \times 10^5$ M^{-1} cm^{-1}
18-20. **(a)** $1{,}50 \times 10^3$ M^{-1} cm^{-1} **(b)** $2{,}31 \times 10^{-4}$ M
(c) $4{,}69 \times 10^{-4}$ M **(d)** $5{,}87 \times 10^{-3}$ M
18-21. **(a)** $6{,}97 \times 10^{-5}$ M **(b)** $6{,}97 \times 10^{-4}$ M
(c) 1,02 mg
18-22. $2{,}19 \times 10^{-4}$ M
18-23. **(a)** 1,74 ± 0,02 ppm (±$0{,}01_7$ ppm)
(b) $1{,}24 \times 10^{-4}$ M
18-25. **(b)** $2{,}2_1 \pm 0{,}1_4$ ppm ou 2,2 ± 0,1 ppm
(c) $4{,}2 \times 10^4$ M^{-1} cm^{-1}
18-27. **(a)** $4{,}49_3 \times 10^3$ M^{-1} cm^{-1} **(b)** $1{,}00_6 \times 10^{-4}$ M
(c) $5{,}03_0 \times 10^{-4}$ M **(d)** 16,1% p/p
18-28. **(a)** $1{,}57 \times 10^{-5}$ M **(b)** 0,180 **(c)** 6,60 mg
18-29. **(a)** $2{,}42_5 \times 10^4$ M^{-1} cm^{-1} **(b)** 1,26% p/p

Capítulo 19

19-2. deutério
19-4. **(a)** $2,38 \times 10^3$ **(b)** 143
19-5. **(a)** $-23°, +23°, +52°$
19-9. **(a)** $[X] = 4,42 \times 10^{-5}$ M **(b)** $[Y] = 5,96 \times 10^{-5}$ M
19-11. $[MnO_4^-] = 8,35 \times 10^{-5}$ M; $[Cr_2O_7^{2-}] = 1,78 \times 10^{-4}$ M
19-12. **(a)** [transferrina] = 8,99 mg/mL, [Fe] = 12,4 μg/mL
(b) fração de ferro na transferrina = 73,7%
19-13. **(a)** $A = 2\,080[HIn] + 14\,200[In^-]$ **(b)** 6,79
19-14. coeficiente angular = 0,962, coeficiente linear = −3,803, $pK_{HIn} = 3,95$
19-15. [A] = 0,009 11 M; [B] = 0,004 68 M
19-16. ~2 e 0
19-17. $1,73 \times 10^{-5}$ M
19-19. **(a)** [Se] na solução desconhecida = 0,038 4 μg/mL; porcentagem ponderal (% p/p) de Se nas castanhas = $3,56 \times 10^{-4}$% p/p
(b) $3,56\ (\pm 0,07) \times 10^{-4}$% p/p
19-20. $[In^-]/[HIn] = 1,37$, pH = 7,64
19-21. 620 kg de CO_2, 11 kg de SO_2

Capítulo 20

20-6. **(a)** $4,699 \times 10^{-19}$ J **(b)** $3,67 \times 10^{-6}$
(c) +8,4% **(d)** 0,010 3
20-7. **(a)** $6,07 \times 10^{-19}$ J **(b)** $3,3 \times 10^{-8}$
(c) +12% **(d)** 0,002 0
20-8. **(a)** $0,064_6$ ppb^{-1} **(b)** 0,23 ppb **(c)** 0,76 ppb
20-9. **(a)** coeficiente angular = $23,5_9 \pm 0,2_8$ (μg/mL)$^{-1}$; coeficiente linear = $7,_9 \pm 5,_2$; $s_y = 5,_3$ **(b)** 17,3 ± 0,3 μg/mL
20-10. **(a)** 3,00 mM **(b)** 3,60 mM
20-11. 0,120 M
20-12. 1,04 ppm
20-13. **(a)** 0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 μg/mL
(b) e **(c)** 204 ± 3 μg/mL
20-14. 1,64 ± 0,05 μg/mL
20-15. 25,6 μg/mL
20-16. $8,33 \times 10^{-5}$ M
20-17. **(a)** O CsCl inibe a ionização do Sn
(b) coeficiente angular = 0,782 ± 0,019; coeficiente linear = 0,86 ± 1,56; $R^2 = 0,997$
(c) Pouca interferência em 189,927 nm, que é a melhor escolha de comprimento de onda. Em 235,485 nm, há interferência a partir do Fe, Cu, Mn, Zn, Cr e talvez Mg.
(d) limite de detecção = 9 μg/L; limite de quantificação = 31 μg/L
(e) 0,8 mg/kg
20-18. Ti/transferrina = 2,05

Capítulo 21

21-2. 0,1 mm
21-8. **(a)** $4,3 \times 10^4$ **(b)** 3,6 μm
21-9. **(a)** $w_{1/2} = 0,8$ mm para o acetato de etila e 2,6 mm para o tolueno
(b) $N = 1,1 \times 10^3$ para o acetato de etila e $1,1 \times 10^3$ para o tolueno
21-10. 6,8 cm de diâmetro × 25 cm de comprimento, 17 mL/min
21-11. **(a)** $w_{1/2} = 0,172$ min, $N = 3,58 \times 10^4$ **(b)** 0,838 mm
(c) w (medido) = 0,311 min; $w/w_{1/2}$ (medido) = 1,81
21-12. **(a)** heptano: $w_{1/2} = 0,126$ min, $7,4 \times 10^4$ pratos, 0,40 mm de altura do prato
$C_6H_4F_2$: $w_{1/2} = 0,119$ min, $8,6 \times 10^4$ pratos, 0,35 mm de altura do prato
(b) $w = 0,311$ min, resolução = 1,01
21-13. **(a)** 1,11 cm de diâmetro × 32,6 cm de comprimento
(b) 0,069 mL **(c)** 0,256 mL/min
21-14. 1,47 mL/min
21-15. **(a)** $0,168_4$ **(b)** 0,847 mM **(c)** 6,16 mM
(d) 12,3 mM
21-16. 161 μg/mL
21-17. **(a)** $u_{ótimo} = 31,6$ mL/min
(b) $u_{ótimo} = 44,7$ mL/min, $H_{ótimo}$ aumenta
(c) $u_{ótimo}$ aumenta, $H_{ótimo}$ diminui
21-18. **(a)** 3,25 mm **(b)** 615 pratos **(c)** 0,760 min
21-19. massa molecular = 78,111 8, massa nominal = 78
21-20. 35,453
21-21. $C_4H_{11}N_3S^+$ (massa predita = 133,066 81)
21-22. $31 = CH_2OH^+$; $41 = C_3H_5^+$; $43 = C_3H_7^+$; $56 = C_4H_8^+$ (perda de H_2O)
21-23. **(a)** C_5H_5N **(b)** $C_5H_5ON_3$ or $C_6H_5O_2N$
(c) $C_7H_4O_2N_2$, C_7O_4, $C_6H_{12}O_4$, $C_6H_{16}O_2N_2$
(d) $C_{11}H_{20}O$, $C_{11}H_4O_2$, $C_{11}H_8N_2$, $C_{12}H_{24}$, $C_{12}H_8O$
21-24. razão de intensidades 36 : 37 : 38 = 100 : 0 : 31,96
21-25. razão de intensidades 34 : 35 : 36 = 100 : 0,80 : 4,52
21-26. o pico mais alto é $^{12}C_2{}^{35}Cl_3{}^{37}Cl$

Capítulo 22

22-4. **(b)** furo estreito: 16 ng; furo largo: 5,6 μg
(c) furo estreito: 0,16 ng; furo largo: 56 ng
22-5. $n = 12,44 \approx 12$ ou 13 grupos CH_2
22-6. **(a)** massa nominal no cromatograma obtido por monitoramento seletivo de íons = 73
(b) m/z 73 é M − 15 (perda de CH_3) para MTBE e M − 29 (perda de C_2H_5) para TAME. A perda de C_2H_5 ligado ao C no TAME sugere que o CH_3 perdido pelo MTBE também estava ligado ao C, não ao O. Se o CH_3 ligado ao O fosse facilmente perdido pelo MTBE e TAME, esperaríamos ver o C_2H_5 ligado ao O perdido pelo ETBE, mas não há nenhum M − 29 (m/z = 73) para o ETBE. Através de raciocínio semelhante, m/z = 87 para o ETBE e TAME representa perda do CH_3 que estava ligado ao C em ambas as moléculas.
22-7. **(a)** $(^{13}CH_3)_3$-cafeína = $^{13}C_3{}^{12}C_5H_{10}N_4O_2$ (197 Da). A transição m/z 197 → 111 representa a perda de $^{13}C^{12}C_2H_3NO_2$.
(c) intensidade esperada (M+1)/M = 8 × 1,1% = 8,8%
22-8. O tempo de retenção diminui.
22-9. O tempo de retenção aumenta.
22-10. aumentaria a H_2O
22-13. $0,19_2$ min, $0,13_6$ min
22-14. **(a)** RCO_2H, RNH_3^+ **(b)** A amina será eluída primeiro.
22-15. **(a)** menor **(b)** maior
22-16. Usamos uma vazão menor, uma coluna maior ou tamanho de partícula menor.
22-17. **(b)** O termo C é muito pequeno e o termo A diminui quando as partículas se tornam menores.
22-18. 0,418 mg/mL
22-19. **(a)** $8,68 \times 10^8$ **(b)** 0,273 m^2
(c) As partículas têm que ser muito porosas.

22-21. **(a)** CocaínaH^+ (protonada no nitrogênio) é $C_{17}H_{22}NO_4$, *m/z* 304. *m/z* 182 é provavelmente cocaínaH^+ menos $C_6H_5CO_2H$.
(b) *m/z* 304 = $^{12}C_{17}H_{22}NO_4$ foi selecionado por Q1. $^{13}C^{12}C_{16}H_{22}NO_4$ foi bloqueado por Q1. *m/z* 304 é isotopicamente puro, de modo que ele não dá nenhum fragmento contendo ^{13}C.
(c) Q1 seleciona *m/z* = 304, eliminando substâncias sem um sinal em *m/z* = 304. Q3 seleciona o fragmento *m/z* = 182 proveniente de *m/z* = 304, eliminando qualquer outro *m/z* = 304 que não dê um fragmento em *m/z* = 182.
(d) grupo fenila

22-26. **(d)** 78 ± 5 μg/L; 192 ± 6 μg/L

22-27. **(i)** b **(ii)** a **(iii)** c

22-28. $[NO_2^-]$ = 1,8 μM; $[NO_3^-]$ = 384 μM

Capítulo 23

23-1. **(a)** A mistura contém, RCO_2^-, RNH_2, Na^+ e OH^-; todos passam diretamente através da coluna de troca catiônica.
(b) A mistura contém RCO_2H, RNH_3^+, H^+ e Cl^-; o RNH_3^+ é retido e os outros são eluídos.

23-3. $VOSO_4$ = 80,9% p/p, H_2SO_4 = 10,7% p/p, H_2O = 8,4% p/p

23-5. $NH_3 < (CH_3)_3N < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH$

23-6. 38,0% p/p

23-7. **(a)** 3,88 **(b)** −773 μM e +780 μM
(c) 0,053 2 mg/mL

23-9. $4{,}9 \times 10^4$

23-10. **(a)** 5,7 mL **(b)** 11,5 mL **(c)** ocorre adsorção

23-11. **(b)** O pico próximo de 2 min é o derivativo de fenitoína fluorescente em excesso que superou a capacidade do anticorpo na coluna. O pico próximo de 8 min é o derivativo de fenitoína fluorescente deslocado da coluna pela fenitoína livre na amostra de albumina sérica.
(c) 0,07 s
(d) $S_{agrupado}$ = 0,33 μM; $t_{calculado} = 0{,}44 < t_{tabelado}$ = 2,776, de modo que a diferença *não* é significativa

23-12. **(a)** cátions < moléculas neutras < ânions
(b) baixo, contra, nunca!

23-16. **(a)** difusão longitudinal: $H \approx B/u$
(b) difusão longitudinal e transferência de massa: $H \approx B/u + Cu$

23-17. **(a)** t = 40,1 min, $w_{1/2}$ = 0,75 min, $1{,}6 \times 10^4$ pratos
(b) altura do prato = 25 μm

23-18. tiamina < (niacinamida + riboflavina) < niacina; tiamina é mais solúvel

23-19. cadeia leve: 17.300; cadeia pesada: 23.500

23-20. **(a)** limite de detecção médio = 0,1 μg/L; limite de quantificação médio = 0,3 μg/L
(b) 0,000 058

23-21. **(b)** 3,78

23-22. O cátion pentilamônio é ancorado na fase estacionária porque sua cauda hidrofóbica é solúvel na fase C_{18}. O grupo catiônico da cabeça se comporta como um sítio de troca iônica para ânions.

23-23. **(a)** A filtração elimina sólidos da análise.
(b) A resina trocadora aniônica concentra SO_4^{2-} por um fator de 100.
(c) A forma final é o $BaSO_4$ sólido.
(d) O Na_2SO_4 é um carreador para assegurar que exista produto suficiente para manejar no final da análise.

23-24. Talvez Mg^{2+} e Ca^{2+} neutralizem a carga negativa na parede do capilar ligando-se aos grupos —Si—O^-. O EDTA se liga ao Mg^{2+} e Ca^{2+} mais fortemente do que esses íons se ligam à parede.

Índice

N

O

P